

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



COMPORTAMIENTO MECÁNICO EN CALIENTE DE
REFRACTARIOS DE MAGNESIA-GRAFITO

D. CARLOS ÁLVAREZ GONZÁLEZ

Memoria presentada para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS



Archivo

Directora: Dra. CARMEN BAUDÍN DE LA LASTRA

Madrid, Octubre 1.996
INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO, C.S.I.C.

A mis padres, a mis hermanos y
a Begoña

¡ Desafortunados los científicos
que sólo tengan en su cabeza
ideas claras !.

Louis Pasteur

AGRADECIMIENTOS

Quisiera mostrar mi más sincero agradecimiento a las personas que directa o indirectamente han colaborado en la realización de este Tesis.

En primer lugar agradecer a la Dra. Carmen Baudín por el apoyo constante y sus sabios consejos, gracias a los cuales esta Tesis ha llegado a buen puerto.

Agradezco a la Dirección del Instituto de Cerámica y Vidrio haberme permitido llevar a cabo la realización de la presente Tesis Doctoral.

Agradezco a todo el personal del departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de CC. Químicas de la Universidad Complutense de Madrid por haberme ayudado en los momentos difíciles. En particular, quisiera mostrar mi agradecimiento al Dr. Alejandro Ureña por aceptar la Tutoría de esta Tesis, así como el apoyo constante que me ha prestado durante estos cinco años y al Dr. José María Gómez de Salazar por la ayuda incondicional prestada en momentos difíciles de esta Tesis.

Agradezco a todo el personal del Departamento de Estratigrafía de la Facultad de CC. Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid y en particular al Dr. Ramón Mas y a D^a Maribel Benito por la ayuda prestada para la realización de las micrografías de catodoluminiscencia que aparecen en esta Tesis.

Agradezco a I. Larburu, E. Badía y M.A. Casares la confianza puesta para llevar a cabo con éxito el desarrollo del equipo de ensayos mecánicos y por el interés mostrado en la realización de esta Tesis Doctoral.

Agradezco a Emilio Criado y al Dr. Robert E. Moore la contribución en el desarrollo e instalación del equipo, su aportación de ideas para perfeccionar la puesta a punto del equipo y por su colaboración en la discusión de los resultados. Además agradezco al Dr. R.E Moore la aportación de parte del material refractario y por el apoyo incondicional mostrado desde el comienzo de dicha Tesis.

Agradezco a M. Karakus (University of Missouri-Rolla) el habernos enseñado a utilizar la catodoluminiscencia como técnica para caracterizar a los refractarios de magnesia-grafito.

Quisiera agradecer a las empresas de refractarios DIDIER S.A., AMR S.A., Comercial de refractarios S.A. y Lomba Camiña S.A. y a la C.S.I. (antigua Ensidesa) la aportación del material refractario.

Quisiera agradecer a la empresa Ceram-Aix y en particular a G. Duphia y H. Kelichaus la fabricación del equipo de ensayos mecánicos.

Agradezco a las personas del campo de los materiales refractarios: C. Ribera, J. Mendívil, J.M. Santamaría, F. Álvarez, C. Bliz, M. Irusta, H. Lomba y M. Lomba su participación activa en la ejecución del equipo.

Agradezco a J.M. García Paz y B. Fernández la ayuda prestada durante la realización de esta Tesis y el suministro de parte del material refractario.

Agradezco a todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio, que me han acogido, ayudado y soportado durante estos cuatro años y medio. En particular al Dr. Ángel Caballero por la discusión de los datos en temas termodinámicos, al Dr. Rafael Martínez por su apoyo constante y por soportar mis gracias típicas "Chiquito de la Calzada", a la Dra. Pilar Pena por la colaboración en la observación microestructural, a la Dra. Alicia Durán por su actuación como "Directora en funciones" cuando me quedaba solo y a la Dra. Maribel Nieto por su paciencia y comprensión. A la Dra. Carmen Pascual por sus masajes, sus palabras de ánimo y por la revisión de las conclusiones.

Agradezco al Departamento de Métodos Físico-Químicos y en particular a la Dra. Flora Barba, Dr. Francisco José Valle, Pilar Ortega y M^a Ángeles Arranz por los análisis químicos llevados a cabo en esta tesis y por la discusión de los mismos.

Agradezco a José Jiménez, Manuel Poyato, Francisco Hernández, José Rico y José Rodajo la ayuda prestada a montar el equipo de ensayos y la construcción del nuevo techo y de las ventanas laterales del equipo.

Agradezco a Fernando Priego y Ángel Carvajal ("Los Maestros") los ratos agradables que hemos pasado juntos y seguiremos pasando y además les agradezco la ayuda prestada en el corte de las piezas refractarias y la elaboración de los ATD-TG.

Agradezco a José López Avilés la elaboración de las gráficas del análisis de Rayos X por energías dispersivas. A Guillermo Díaz el revelado de las fotografías y las múltiples fotocopias. A

Enrique Díaz y al Dr. Juan Rubio por su trabajo al Microscopio Electrónico de Barrido. A Marisa Rubio por la ayuda prestada en el pulido de las probetas, por el apoyo moral en los últimos meses y las "pipas" del aperitivo. A M^a Antonia por enseñarme a utilizar el analizador de imagen y a usar las pulidoras. A Mercedes Ferrándiz por el préstamo de los libros a través de los cuales he descubierto la verdadera ciencia. A Antonio Tirado por apoyarme siempre y ser un gran amigo. A Mayte Acicolla por la cantidad de chicles y galletas que me daba por las tardes.

A todos los becarios del instituto que me han ayudado, apoyado y entretenido durante estos años como compañero y amigo. Especialmente a M^a José velasco a la cual me une una gran amistad por prestarme su despacho y su material de escritura además por escuchar todos mis problemas y por los "Yogourths" del mediodía. A Mayte por pegarme fotos y acudir a las citas de los domingos. A Marga y Esther por ayudarme siempre que lo he necesitado. A Antonio por su apoyo moral, sus dibujos del ATD-TG y por los viajes al "día". A Joaquín por ser el compañero de fatigas con el que me he identificado estos últimos meses, al final te saliste con la tuya y me has ganado, Doctor. A Ángel por el apoyo informático. A Marina por sus sabios consejos. A Mario por invitarme a su casa a beber cerveza y por pegar fotos. A Fausto por su comprensión y ayuda diplomática. A M^a Jesús por escuchar mis tonterías. A Javier, Begoña, Jorge, Pablo, Sonia , Jesús,... por la tertulias del café.

A mis padres por haberme dado su cariño y por enseñarme a ser tal como soy. Muchas gracias. A mi hermano Juan Gabriel y su esposa Ana y a mi hermana M^a Luisa y su esposo Domingo por estar siempre "Ahí" y por los ratos tan agradables que hemos pasado juntos y que por supuesto serán muchos más.

A Mar y Paco por la ayuda prestada, las grandes juergas de los fines de semana, las cenas en su casa donde uno puede dormir en unos sillones estupendos y por lo más grande que existe en este mundo, por su amistad.

Y, por supuesto, tengo que agradecer a Begoña Conde Gutiérrez su apoyo, comprensión, cariño, simpatía, alegría,... A través de ella he conocido que las cosas por muy difíciles que parezcan pueden llevarse a cabo. Por su ayuda a escribir las correcciones, a pegar fotos, a repegar fotos y sobre todo por ser para mí el principio y el final: el principio de mi nueva vida y el final de mi soledad.

El trabajo realizado en esta tesis ha sido financiado por el proyecto de investigación concertada entre el Instituto de Cerámica y Vidrio y Altos Hornos de Vizcaya y los proyectos de la CYCIT referencia MAT92-1421-E y MAT 93-0126.

RESUMEN

Los refractarios de magnesia-grafito se utilizan de manera extensa en las diferentes zonas de los convertidores expuestas a una mayor de gradación de naturaleza termomecánica y termoquímica, en ciertas zonas de las cucharas de tratamiento del acero y en la línea de escoria y el fondo de los hornos eléctricos de arco.

Los materiales con grafito presentan tres características diferenciales fundamentales respecto a los refractarios clásicos:

1.- En relación a sus procesos de fabricación, no existe enlace cerámico entre los distintos constituyentes del refractario ni a temperatura ambiente ni a elevada temperatura.

2.- Respecto al comportamiento termoquímico, no son materiales termodinámicamente estables a altas temperaturas.

3.- Respecto al comportamiento termomecánico, son materiales muy heterogéneos microestructuralmente, que incorporan una fase altamente anisótropa (el grafito) y no están ligados por enlace cerámico por lo que, en principio, podrían presentar comportamiento mecánico anisótropo y no lineal.

El desarrollo de los materiales de magnesia-grafito ha tenido lugar de una manera fundamentalmente empírica, ligada a su uso en la industria siderúrgica y no existe una metodología sistemática para su caracterización. Sin embargo, está aceptado de forma general que cualquier desarrollo futuro de estos materiales implica el abandono del método de "prueba y error" utilizado hasta ahora. En particular, el comportamiento en uso de estos materiales, como el de todos los materiales refractarios, está directamente relacionado con sus propiedades mecánicas a alta temperatura. Para lograr el avance científico en lo que se refiere al desarrollo de los materiales de magnesia-grafito (MgO-C) y magnesia-grafito-aluminio (MgO-C-Al) es necesario determinar las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades mecánicas para lo cual, en primer lugar, es preciso contar con las herramientas adecuadas para su caracterización. Únicamente a partir de ese momento, será posible

determinar las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades mecánicas y, a partir de este conocimiento, podrán ser trazadas nuevas líneas de actuación para el desarrollo de estos refractarios.

A la hora de plantear una metodología para la caracterización mecánica y microestructural de los refractarios de magnesia-grafito es preciso tener en cuenta la inevitabilidad de la interacción entre los materiales y el ambiente en el que son caracterizados. Solamente a partir de un control estricto de las condiciones de medida y su efecto sobre los materiales será posible establecer las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades mecánicas precisas para la optimización de su comportamiento mecánico.

En esta Tesis se propone una metodología para la caracterización mecánica y microestructural de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al y se aplica a la caracterización de una serie de materiales con objeto de establecer las relaciones básicas procesamiento-microestructura-propiedades mecánicas.

En el capítulo 1 de esta Tesis se ha realizado una revisión completa sobre el comportamiento termoquímico y termomecánico de refractarios de magnesia-grafito. La puesta a punto de las técnicas y su aplicación a la caracterización de los materiales de magnesia-grafito se describe en el capítulo 2. A partir del capítulo 3 se realiza la caracterización mecánica de los refractarios de magnesia-grafito y en este primer capítulo se realiza un estudio preliminar de las variables experimentales que pueden influir en el comportamiento mecánico de estos materiales, considerando la temperatura, el tiempo y la orientación de la carga aplicada respecto a la dirección de prensado de los materiales. En el capítulo 4 se describe la puesta a punto del método de caracterización mecánica en caliente. El estudio de la influencia de las condiciones de medida (atmósfera del horno y combinaciones tamaño probeta-distancia interapoyos) sobre el comportamiento mecánico de los refractarios de magnesia-grafito se realiza en el capítulo 5. En el capítulo 6 se estudia la influencia de la velocidad de carga en el comportamiento mecánico a elevada temperatura de estos refractarios y el efecto sobre los valores del Módulo de rotura de la capa densa de MgO con objeto de dilucidar los procesos que tienen lugar durante la fractura de estos materiales.

Como conclusión a la serie de estudios realizados (capítulos 1-6), en el capítulo 6 se propone un método para caracterizar el comportamiento mecánico en caliente de los materiales refractarios conformados de magnesia-grafito. Las condiciones de medida establecidas aseguran modificaciones microestructurales de las probetas previas al ensayo mecánico mínimas y, fundamentalmente, controlables.

Una vez establecido el método de caracterización mecánica en caliente de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al se establecen, a lo largo de los capítulos 7 y 8, las relaciones entre los valores del Módulo de rotura y del Módulo de elasticidad con la temperatura y el contenido de las fases mayoritarias.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN. COMPORTAMIENTO TERMOQUÍMICO Y TERMOMECAÁNICO DE REFRACTARIOS DE MAGNESIA-GRAFITO	1
1.1. EVOLUCIÓN DE LOS REFRACTARIOS BÁSICOS	5
1.1.1. Solicitaciones en un convertidor	5
1.1.2. De los refractarios de dolomía a los refractarios de magnesia-grafito	7
1.2. CONSTITUCIÓN DE LOS REFRACTARIOS DE MgO-C Y MgO-C-Al	14
1.2.1. Magnesita	15
1.2.2. Grafito	15
1.2.3. Ligantes orgánicos	17
1.2.4. Aluminio	18
1.3. TERMOQUÍMICA DE LOS REFRACTARIOS DE MgO-C Y MgO-C-Al	19
1.3.1. Estudio de los sistemas no condensados	20
1.3.2. Estabilidad termodinámica de los refractarios de MgO-C	23
1.3.3. Estabilidad termodinámica de los refractarios de MgO-C-Al	31
1.3.4. Influencia de las impurezas y factores no termodinámicos	39
1.4. COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS REFRACTARIOS DE MgO-C Y MgO-C-Al	42
1.4.1. Parámetros utilizados para caracterizar el comportamiento mecánico de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al	46
1.4.1.1. Módulo de elasticidad	46
1.4.1.2. Resistencia a la fractura	48
1.4.2. Determinación del Módulo de rotura y del Módulo de elasticidad . .	50
1.4.3. Ensayo de Compresión diametral de cilindros	53

1.4.4.	Influencia de la composición y de las características de las materias primas sobre el comportamiento mecánico de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al	56
1.4.4.1.	Magnesia	57
1.4.4.2.	Grafito	58
1.4.4.3.	Ligantes orgánicos	58
1.4.4.4.	Aluminio	59
1.5.	PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO DE TESIS	60
 CAPÍTULO 2: CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, ANALÍTICA Y MICROESTRUCTURAL DE REFRACTARIOS DE MAGNESIA-GRAFITO		 63
2.1.	PUESTA A PUNTO DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, ANALÍTICA Y MICROESTRUCTURAL	65
2.1.1.	Selección de muestras	68
2.1.2.	Determinación de la densidad y análisis mineralógico	68
2.1.3.	Caracterización analítica	71
2.1.3.1.	Determinación de la pérdida de peso por eliminación de volátiles y del contenido en carbón	71
2.1.3.2.	Análisis químico	79
2.1.3.2.1.	Determinación de los elementos alcalinos	79
2.1.3.2.2.	Determinación del resto de los elementos químicos	80
2.1.3.3.	Procedimiento general para la determinación de la composición química	82
2.1.4.	Caracterización microestructural	83
2.1.4.1.	Preparación de las probetas	84
2.1.4.2.	Determinación de la morfología y distribución de las fases, la porosidad y la orientación de las láminas de grafito mediante microscopía óptica de luz reflejada	85

2.1.4.3.	Determinación cuantitativa del tamaño de grano de MgO	87
2.1.4.4.	Fundamento y descripción de la técnica de catodoluminiscencia	88
2.1.4.5.	Determinación de la morfología del carburo de aluminio y de la composición elemental de las fases que emiten catodoluminiscencia mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas de Rayos X	90
2.1.4.6.	Identificación de las fases que emiten catoluminiscencia	91
2.1.4.6.1.	Fases que emiten catodoluminiscencia en materiales sin tratar térmicamente	91
2.1.4.6.2.	Fases que emiten catodoluminiscencia en materiales tratados térmicamente	97
2.2.	CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, ANALÍTICA Y MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS	110
2.2.1.	Densidad y análisis mineralógico	110
2.2.2.	Caracterización analítica	113
2.2.2.1.	Determinación de la pérdida de peso por eliminación de volátiles y del contenido en carbón	113
2.2.2.2.	Análisis químico	113
2.2.3.	Caracterización microestructural	118
2.2.3.1.	Material A-84-A-16-0	118
2.2.3.2.	Material B-85-B-15-2.5	119
2.2.3.3.	Materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5	120
2.2.3.4.	Materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5	122
2.2.3.5.	Materiales E-85-E-15-0, E-85-E-15-2.5, E-85-E-15-5 y E-93-E-7-5	124
2.2.3.6.	Material F-88-E-12-5	125
2.2.3.7.	Material G-88-E-12-5	128

2.3.	RESUMEN DE LA CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, ANALÍTICA Y MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS	129
 CAPÍTULO 3: PRIMERA APROXIMACIÓN A LAS VARIABLES EXPERIMENTALES QUE INFLUYEN EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE REFRACTARIOS DE MAGNESIA-GRAFITO: TEMPERATURA, TIEMPO Y ORIENTACIÓN		
3.1.	MÉTODO (DISEÑO EXPERIMENTAL)	133
3.1.1.	Diseño multifactorial	134
3.1.2.	Variables dependientes y factores	136
3.2.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	138
3.3.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	141
3.3.1.	Resultados obtenidos	141
3.3.2.	Métodos gráficos de análisis de los resultados	143
3.3.2.1.	Método de gráficas de probabilidad normal	143
3.3.2.2.	Método de gráficas de control	147
3.4.	MICROESTRUCTURA Y FASES	151
3.5.	DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES EN TÉRMINOS DE PÉRDIDA DE MASA	157
3.5.1.	Análisis de las gráficas	157
3.5.2.	Relación entre las condiciones atmosféricas durante los tratamientos térmicos, las modificaciones microestructurales sufridas por los materiales y los resultados del experimento factorial para la pérdida de masa	163

3.6.	DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES EN TÉRMINOS DE RESISTENCIA A LA FRACTURA	175
3.6.1.	Análisis de las gráficas	175
3.6.2.	Relación entre las condiciones atmosféricas durante los tratamientos, térmicos, las modificaciones microestructurales sufridas por los materiales y los resultados del experimento factorial para la resistencia a la fractura	182
3.7.	CONCLUSIONES	186
3.8.	CONDICIONES EXPERIMENTALES DE MEDIDA	189
 CAPÍTULO 4: PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO DE CARACTERIZACIÓN MECÁNICA EN CALIENTE		 191
4.1.	DESCRIPCIÓN Y CALIBRADO DEL EQUIPO	193
4.1.1.	Horno	195
4.1.1.1.	Descripción	195
4.1.1.2.	Estudio de la homogeneidad térmica del horno	195
4.1.2.	Atmósfera	196
4.1.2.1.	Descripción	196
4.1.2.2.	Calibrado de las células de oxígeno	197
4.1.3.	Sistema de carga	199
4.1.3.1.	Descripción	199
4.1.3.2.	Calibrado de la respuesta de la célula de medida de carga . . .	199
4.1.3.3.	Corrección de las curvas carga-desplazamiento	200
4.2.	ESTIMACIÓN DE LA VARIABILIDAD EXPERIMENTAL	208
4.2.1.	Ensayos realizados con probetas mecanizadas con disco discontinuo .	211

4.2.2.	Ensayos realizados con probetas mecanizadas con disco continuo . . .	212
4.2.2.1.	Tamaño de probeta de 150x25x25 mm ³ y porcentajes del 0.2 y 6.9% vol. de O ₂ a temperatura ambiente	213
4.2.2.2.	Tamaño de probeta de 100x20x20 mm ³ y porcentajes del 0.2 y 6.9% vol. de O ₂ a temperatura ambiente	215
4.3.	CONCLUSIONES	217
4.4.	CONDICIONES EXPERIMENTALES DE MEDIDA	218
 CAPÍTULO 5: INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES ATMÓSFERA Y SISTEMA DE CARGA EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO A ALTA TEMPERATURA DE REFRACTARIOS DE MAGNESIA-GRAFITO		
5.1.	DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS	221
5.2.	EVOLUCIÓN DE LA ATMÓSFERA DEL HORNO	222
5.3.	MICROESTRUCTURA Y FASES	226
5.4.	RELACIONES CONDICIONES DE MEDIDA - MICROESTRUCTURA - ESTABILIDAD TERMODINÁMICA	237
5.5.	VALORES DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD Y DEL MÓDULO DE ROTURA	242
5.6.	RELACIONES MICROESTRUCTURA-MÓDULO DE ELASTICIDAD Y MÓDULO DE ROTURA	245
5.7.	CONCLUSIONES	247

5.8	CONDICIONES EXPERIMENTALES DE MEDIDA	250
-----	--	-----

CAPÍTULO 6: MECANISMOS DE FRACTURA EN MATERIALES

	REFRACTARIOS DE MAGNESIA-GRAFITO	251
6.1.	INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CARGA	253
6.1.1.	Descripción de los ensayos	253
6.1.2.	Resultados	254
6.2.	ESTIMACIÓN DEL EFECTO DE LA CAPA DENSA DE MgO EN LOS VALORES DEL MÓDULO DE ROTURA	263
6.2.1.	Descripción de los ensayos	264
6.2.2.	Resultados	265
6.3.	CONCLUSIONES	269
6.4.	PROPUESTA DE CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA CARACTERIZAR EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO EN CALIENTE DE REFRACTARIOS DE MAGNESIA-GRAFITO	270

CAPÍTULO 7: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS REFRACTARIOS DE MgO-C

7.1.	VALORES DEL MÓDULO DE ROTURA Y DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD	275
7.2.	MICROESTRUCTURA Y FASES	277
7.3.	RELACIÓN PROPIEDADES MECÁNICAS-MICROESTRUCTURA	282

7.4.	CONCLUSIONES	285
------	--------------	-----

CAPÍTULO 8:	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DE LA	
	COMPOSICIÓN EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO	
	DE LOS REFRACTARIOS DE MgO-C-Al	287

8.1	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	289
8.1.1.	Valores del Módulo de rotura y del Módulo de elasticidad	289
8.1.2.	Microestructura y fases	292
8.1.3.	Relaciones microestructura-estabilidad termodinámica	299
8.1.4.	Relación propiedades mecánicas-microestructura	303

8.2.	INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN ALUMINIO Y EN GRAFITO	306
8.2.1	Influencia del contenido en aluminio	307
8.2.1.1.	Sistema modelo	307
8.2.1.2.	Conjunto de materiales	311
8.2.2.	Influencia del contenido en grafito	320
8.2.2.1.	Sistema modelo	320
8.2.2.2.	Conjunto de materiales	322

8.3.	CONCLUSIONES	328
------	--------------	-----

	CONCLUSIONES	333
--	--------------	-----

	BIBLIOGRAFÍA	339
--	--------------	-----

CAPÍTULO 1.

**INTRODUCCIÓN. COMPORTAMIENTO TERMOQUÍMICO Y
TERMOMECAÁNICO DE REFRACTARIOS DE
MAGNESIA-GRAFITO**

A mediados de los años 70 se generalizó en la industria metalúrgica el empleo de refractarios de formulación compleja de tipo óxido-no óxido, en particular de magnesita y grafito.

El desarrollo de los materiales de magnesita-grafito ha tenido lugar de una manera fundamentalmente empírica, ligada a su uso en la industria siderúrgica y no existe una metodología sistemática para su caracterización. Sin embargo, está aceptado de forma general que cualquier desarrollo futuro de estos materiales implica el abandono del método de "prueba y error" utilizado hasta ahora. En particular, el comportamiento en uso de estos materiales, como el de todos los materiales refractarios, está directamente relacionado con sus propiedades mecánicas a alta temperatura. Para lograr el avance científico en lo que se refiere al desarrollo de los materiales de magnesita-grafito (MgO-C) y magnesita-grafito-aluminio (MgO-C-Al) es necesario determinar las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades mecánicas para lo cual, en primer lugar, es preciso contar con las herramientas adecuadas para su caracterización. Únicamente a partir de ese momento, será posible determinar las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades mecánicas y, a partir de este conocimiento, podrán ser trazadas nuevas líneas de actuación para el desarrollo de estos refractarios. En esta tesis se propone una metodología para la caracterización mecánica y microestructural de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al y se aplica a la caracterización de una serie de materiales con objeto de establecer las relaciones básicas procesamiento-microestructura-propiedades mecánicas.

Los materiales con grafito presentan tres características diferenciales respecto a los refractarios clásicos que deben ser consideradas a la hora de establecer cualquier metodología para su caracterización:

- 1.- En relación a sus procesos de fabricación, no existe enlace cerámico entre los distintos constituyentes del refractario ni a temperatura ambiente ni a elevada temperatura.

2.- Respecto al comportamiento termoquímico, no son materiales estables termodinámicamente a alta temperatura, debido a la oxidación del grafito y a las reacciones entre los distintos constituyentes del refractario. Fundamentalmente, el grafito y la magnesia reaccionan en un amplio margen de temperaturas y atmósferas.

3.- Respecto al comportamiento termomecánico, son materiales muy heterogéneos microestructuralmente, que incorporan una fase altamente anisótropa (el grafito) y no están ligados mediante enlace cerámico por lo que, en principio, podrían presentar comportamiento mecánico anisótropo y no lineal.

La introducción masiva de los materiales de magnesia-grafito tuvo lugar en la siderurgia japonesa, aunque gran parte de los conceptos empleados procede de las experiencias Norteamericanas anteriores (1). El empleo de esta nueva familia de materiales se consolidó totalmente en Japón en la década de los 80 (2-7). En el texto de la conferencia inaugural de la *Primera conferencia internacional de refractarios*, que tuvo lugar en Tokyo (Japón) en 1983, se reconoce la importancia decisiva del empleo de grafitos en la industria de refractarios japonesa (2). En esta Conferencia, se dedicó una sesión específica a los problemas relacionados con los materiales de magnesia-grafito y, en las sesiones dedicadas a convertidores, cucharas y buzas sumergidas, se presentaron comunicaciones de grupos japoneses sobre materiales de carácter mixto óxido-grafito, recogidas en el libro de comunicaciones de la Conferencia (8-9). A partir de entonces, el estudio de estos materiales se desarrolló rápidamente en América, Japón y Europa. En el *Coloquio internacional de refractarios* que tuvo lugar en Aquisgrán (Alemania) en 1984, dedicado a refractarios en convertidores (10), un 50% de los trabajos presentados sobre refractarios de magnesia-grafito fue de origen europeo. El gran interés que presenta el estudio de estos refractarios durante las décadas 80-90 queda patente en los congresos internacionales bianuales *UNITECR* de los años 1989, 1991, 1993 y 1995 (11-14). En la actualidad, los refractarios conformados de magnesia-grafito se emplean de forma masiva en distintas zonas de los convertidores tanto en países europeos (Gran Bretaña, Italia, España, Alemania) como en Japón y Norteamérica (15) e, incluso, se ha propuesto el empleo de materiales no conformados con grafito en el *Congreso internacional de refractarios* celebrado en Japón en 1995 (*UNITECR '95 Congress*) (14).

Los refractarios básicos de MgO-C y MgO-C-Al objeto de estudio en esta tesis se emplean en ciertas zonas de las cucharas de tratamiento del acero (15-16) y en la línea de escoria y el fondo de los hornos eléctricos de arco (17-18), pero su uso está extendido mayoritariamente ($\approx 90\%$) en las diferentes zonas de los convertidores expuestas a mayor degradación de naturaleza termomecánica y termoquímica.

1.1. EVOLUCIÓN DE LOS REFRACTARIOS BÁSICOS

El desarrollo de los refractarios básicos ha estado estrechamente ligado a los cambios experimentados por la industria siderúrgica como consecuencia de la búsqueda de una mejora en la calidad del acero (2, 16, 19-23). Hasta finales del siglo XIX, todos los refractarios utilizados en siderurgia eran de tipo ácido. Con la introducción, en 1879, del proceso Thomas, que implica el uso de escorias de cal para eliminar el azufre existente en el baño de acero, surge la necesidad de emplear un refractario compatible de carácter básico y se introducen los primeros refractarios básicos. En 1905, únicamente un 5% de los refractarios utilizados como revestimiento de convertidores era de carácter básico. En la actualidad, todos los refractarios utilizados como revestimiento de convertidores son básicos.

La introducción de la colada continua ha implicado una subida de las temperaturas de proceso en los convertidores desde 1550-1600°C hasta 1650-1700°C y un incremento en las sollicitaciones mecánicas a las que se ven sometidos los convertidores debido a su mayor tamaño y a los procesos de agitación del baño de acero; los refractarios básicos han experimentado una evolución acorde con estas nuevas sollicitaciones.

1.1.1. Sollicitaciones en un convertidor

El proceso de fabricación del acero requiere unas condiciones químicas y de temperatura que condicionan el uso del refractario (24-25). En particular, en los convertidores, el revestimiento debe soportar la acción del baño de acero y de la escoria a elevada temperatura. La misión de la escoria es la de retener los óxidos metálicos

procedentes de la oxidación de las impurezas existentes en el baño de acero por lo que, su composición evoluciona a lo largo del proceso metalúrgico. Indirectamente, la escoria preserva al baño de acero de la oxidación.

En los convertidores, los refractarios están expuestos a solicitaciones extremas debido a las altas temperaturas ($T > 1650^{\circ}\text{C}$) requeridas para que se produzcan las reacciones metalúrgicas. Estas condiciones de trabajo implican el desgaste de los refractarios durante su uso vía distintos procesos (23, 26-32) que están íntimamente relacionados. Desde un punto de vista analítico, los tipos diferentes de degradación que sufre el refractario pueden englobarse en uno de los siguientes grandes grupos:

- Degradación de naturaleza termoquímica (corrosión), debida principalmente al ataque por la escoria y a la interacción del material con la atmósfera del convertidor (O_2 , CO , CO_2). El comportamiento del material frente al ataque por la atmósfera del convertidor y por las escorias, depende tanto de factores químicos (relaciones de compatibilidad entre el refractario y la escoria) como de factores microestructurales ya que la accesibilidad de los factores atacantes viene determinada por la porosidad del material y el tamaño de los granos define la superficie atacable. En los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al se producen reacciones adicionales debido a la incompatibilidad entre las diferentes fases que los constituyen.

- Degradación de naturaleza termomecánica, debida a las tensiones originadas por las variaciones temporales y gradientes de temperatura y por la agitación del convertidor, el impacto de la carga y la abrasión combinada derivada de la presencia de gases, partículas y líquidos en movimiento. Las propiedades básicas de un refractario que determinan su resistencia a este tipo de degradación son la rigidez, la resistencia a la fractura, el coeficiente de dilatación térmica y la conductividad térmica. La rigidez de los materiales refractarios, considerados macroscópicamente como homogéneos e isotrópos, puede evaluarse a partir del Módulo de elasticidad (E). La resistencia a la fractura se evalúa en base al Módulo de rotura (MDR). En la mayoría de los trabajos publicados sobre desarrollo y optimización de refractarios constituidos por magnesia y grafito se utiliza el MDR como parámetro para evaluar la respuesta de estos refractarios en uso. Esta selección queda justificada por la

experiencia adquirida a lo largo de los años sobre las relaciones entre los valores del Módulo de rotura y la resistencia al desgaste durante el uso de otros materiales refractarios (33-34) y por algunos estudios experimentales realizados sobre refractarios de MgO-C y MgO-C-Al (33, 35). Por otra parte, la aplicación de modelos termomecánicos para la previsión cuantitativa de la respuesta de los revestimientos en uso requiere el conocimiento tanto de la resistencia a la fractura de los materiales como de su Módulo de elasticidad (28, 35-36). La inestabilidad inherente a los refractarios con magnesia y grafito exige el estudio de las condiciones experimentales que permitan determinar los valores del MDR y de E de los materiales de forma reproducible y comparable.

En la figura 1.1 se muestra un esquema (2 secciones de un convertidor: una frontal y otra girando el convertidor 90°) de las diferentes zonas de un convertidor. La severidad, magnitud e importancia de las solicitaciones a las que se ve sometido el revestimiento refractario del convertidor y, por lo tanto, el tipo de desgaste predominante, varían con respecto a la zona (26, 29, 31-32). En la línea de escorias y el cono predominan solicitaciones de naturaleza termoquímica, debido al contacto con los óxidos de la escoria y la atmósfera en el primero de los casos y solamente con la atmósfera en el segundo. En los muñones, las zonas de carga y piqueta, la piqueta de colada y el fondo predominan solicitaciones de naturaleza termomecánica. El baño de acero produce la abrasión combinada de gases, partículas y líquidos en movimiento en los muñones, la zona de piqueta, la piqueta de colada y el fondo. La zona de carga sufre principalmente abrasión e impacto mecánico debidos a la chatarra y el mineral introducidos durante el proceso de carga. De ahí que los refractarios, aún siendo del mismo tipo, tengan diferentes calidades según la zona (revestimiento zonal) (31).

1.1.2. De los refractarios de dolomía a los refractarios de magnesia-grafito

Los refractarios de magnesia-grafito son consecuencia de la evolución de los primeros refractarios de dolomía aglomerados con breas o alquitranes introducidos en el año 1870 (37-40). La escoria ataca de manera preferencial al CaO de la dolomía por lo que la optimización de estos materiales pasa por la sustitución gradual de la dolomía por magnesia.

Kappmeyer y Hubble realizaron en 1970 una amplia revisión sobre la evolución de los materiales de dolomía y magnesita aglomerados con breas, alquitranes y resinas (37). En este trabajo se muestran los problemas que presentan los materiales de dolomía debido al ataque por las escorias y cómo el futuro de los refractarios usados en la industria siderúrgica pasa por la sustitución de los refractarios de dolomía por los de magnesita. A pesar de la introducción masiva de los refractarios con grafito en la industria siderúrgica de algunos países, los refractarios de magnesita y, en mucho menor grado, los de dolomía, se siguen empleando en diferentes zonas de los convertidores, sobre todo en algunos países europeos (Alemania, Austria, Bélgica, Holanda y Francia), en países en vías de desarrollo y, en menor proporción, en Japón y Norteamérica, según un informe del Comité sobre Tecnología del Instituto internacional del hierro y del acero publicado en 1992 (15).

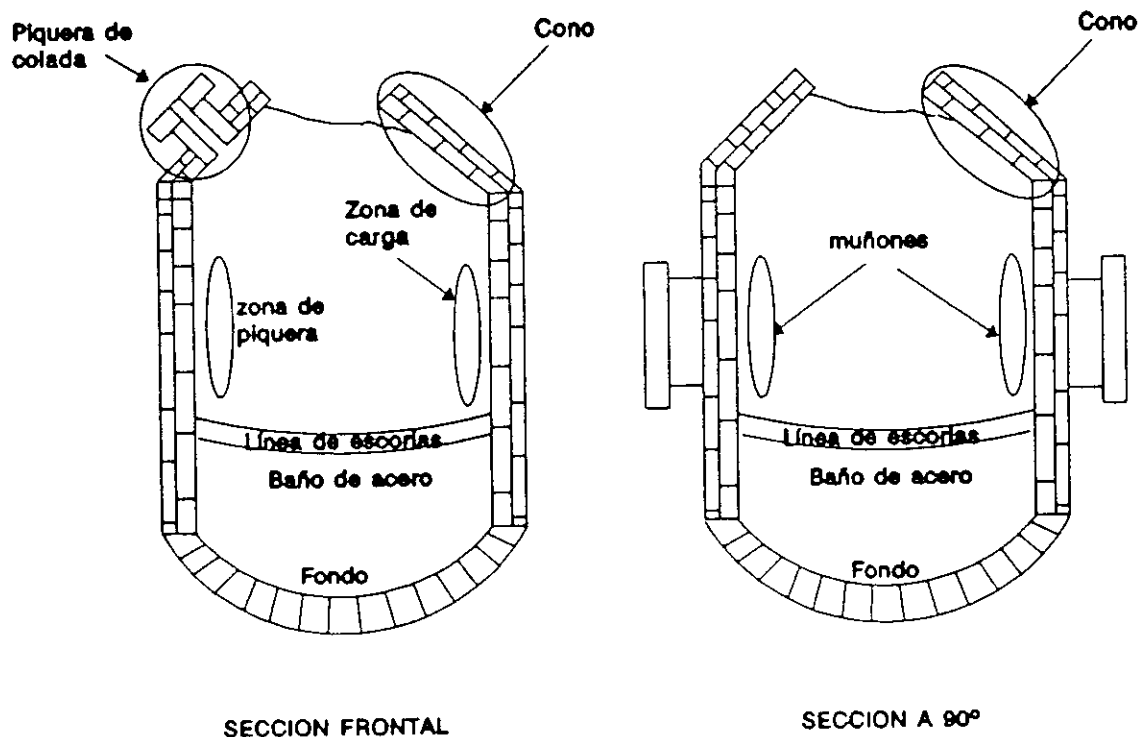


Figura 1.1. Esquema de las zonas de un convertidor

Los materiales de magnesita convencionales están constituidos por granos finos (50-500 μm) y gruesos (1-7 mm) de magnesita sinterizada obtenida por calcinación de minerales de magnesita (MgCO_3) y dolomita ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), aglomerados con ligantes orgánicos que evolucionan durante los tratamientos térmicos de temperizado (eliminación de volátiles a temperaturas de 200-300°C) y de coquizado (formación de enlaces C-C a temperaturas iguales o superiores a 900°C) (37-38, 41-42). El temperizado se suele realizar en las plantas de fabricación de los refractarios pero, a veces, este proceso tiene lugar durante el uso del refractario; el coquizado siempre tiene lugar durante el uso del refractario. La formación de los enlaces C-C se debe a la presencia de carbón residual de bajo grado de grafitización, formado durante el proceso de pirólisis de los ligantes orgánicos (proceso de descomposición de sustancias orgánicas en moléculas más sencillas mediante la aplicación de calor) que tiene lugar durante el uso del refractario en el rango de temperaturas (300-900°C) dependiendo del tipo de ligante orgánico. Durante el uso de estos refractarios a las temperaturas de tratamiento del acero (1500-1750°C), el carbón residual procedente de la pirólisis de los ligantes orgánicos se oxida y se crean enlaces cerámicos MgO-MgO en los materiales.

Los refractarios de magnesita aglomerados con ligantes orgánicos poseen alta resistencia al ataque por escorias básicas (43) y muy buenas propiedades desde el punto de vista mecánico, tales como alta resistencia a la compresión en frío ($\sim 0.04\text{-}0.08 \text{ Kg/m}^2 = 400\text{-}800 \text{ Kg/cm}^2$) y a temperatura elevada ($T_A \sim 1500^\circ\text{C}$, bajo carga de $2 \times 10^{-4} \text{ Kg/m}^2 = 2 \text{ Kg/cm}^2$). Pero, los refractarios de magnesita poseen elevada rigidez ($E \sim 40\text{-}70 \text{ GN/m}^2$) (2), alto coeficiente de dilatación ($\sim 13.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) (43) y baja conductividad térmica ($\sim 0.02 \text{ J/m}\cdot\text{s}\cdot\text{K} = 4 \text{ Kcal/m}\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}$) (2), por lo que poseen una pobre resistencia a los gradientes y variaciones temporales de temperatura.

Las propiedades de los refractarios de magnesita convencionales se ven afectadas por dos problemas químicos fundamentales: la baja tensión de vapor de la magnesita y la formación de fases líquidas como consecuencia de la presencia de impurezas en las

* Unidades utilizadas tradicionalmente en el campo de los materiales refractarios

magnesitas y dolomitas originales (44-46). Estas fases líquidas constituyen caminos preferenciales de ataque del refractario. En el ya clásico libro de Rait (44), se efectúa una detallada revisión sobre el efecto de las impurezas presentes en la magnesita sobre las temperaturas de formación de fases líquidas y la cantidad de líquido formado en los materiales, empleando para ello diferentes diagramas de equilibrio binarios y ternarios donde aparecen los óxidos más comúnmente presentes como impurezas en las magnesitas. White y col. (45) han desarrollado toda una línea de investigación sobre las relaciones de compatibilidad de fases existentes en los sistemas de interés en el campo de los refractarios básicos, así como sobre el efecto de las impurezas sobre la formación de espinelas y la mojabilidad de los granos de magnesita por los líquidos de silicatos formados. Como resumen de estos trabajos se deduce que, tanto las temperaturas de formación de líquidos en el interior del refractario y en la zona de contacto con la escoria como la naturaleza de éstos, están condicionadas por la relación CaO/SiO_2 existente en el material, la presencia en éste de otras impurezas tales como Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 y TiO_2 y la composición de la escoria. Una relación $\text{CaO/SiO}_2 < 2$ y/o un contenido elevado de las impurezas mencionadas anteriormente favorecen la formación de líquidos a temperaturas más bajas.

A partir de la segunda guerra mundial tiene lugar el empleo masivo de magnesitas de agua de mar (Mg(OH)_2) para obtener los refractarios de magnesita convencionales. Dichas magnesitas poseen elevada pureza pero alto contenido en B_2O_3 . El empleo de estas magnesitas requiere minimizar la cantidad de B_2O_3 debido a que la presencia de este óxido hace disminuir notablemente la viscosidad de las fases líquidas formadas en los materiales durante el uso (47-50).

Una de las vías que se ha utilizado para mejorar la resistencia a la corrosión de los refractarios de magnesita convencionales es la reducción de la porosidad durante la fabricación mediante procesos de prensado apropiados y tratamientos térmicos a temperaturas elevadas. Sin embargo, el grado de densificación de los materiales admisible viene limitado por el aumento de su rigidez como consecuencia del enlace cerámico MgO-MgO y la baja porosidad.

Otra vía es la optimización de las características de los granos de periclasa (cristales de MgO puros que, junto con las impurezas procedentes de las magnesitas, dan lugar a los granos o agregados de magnesia), que dio origen al empleo de granos de magnesia electrofundida, de baja porosidad interna, alta pureza y mayor tamaño ($\sim 50 \mu\text{m}$ es el tamaño de la periclasa en la magnesia convencional y $300\text{-}400 \mu\text{m}$ es el tamaño medio de la periclasa en la magnesia electrofundida) (51). Aunque la primera patente sobre el uso de magnesia electrofundida para la fabricación de refractarios de magnesia data de 1899 (52), su uso no se generalizó hasta la segunda guerra mundial (30). La sustitución de todos los granos de magnesia convencional por magnesia electrofundida no es factible desde un punto de vista económico por lo que, únicamente se sustituye parte de la fracción fina (20-30% en masa), sobre todo en las zonas del convertidor expuestas a un mayor desgaste.

Una tercera vía consiste en la optimización de la cantidad y la distribución del carbón residual formado a partir de los ligantes orgánicos, lo que permite disminuir la porosidad de los refractarios de magnesia convencionales, reduciéndola desde 18 hasta 12% en volumen, sin que ello implique un aumento en la rigidez del material. De hecho, una distribución óptima de este carbón, envolviendo a los granos de magnesia, eliminaría el enlace cerámico y protegería a los granos de magnesia del ataque externo. Sin embargo, incluso en los materiales con mayores contenidos en carbón residual (5-7% en masa), la película de carbón formada tiene un espesor muy reducido ($100\text{-}300 \mu\text{m}$) y desaparece durante el uso debido a la baja resistencia a la oxidación que posee este carbón de bajo grado de grafitización, dando lugar a la creación de zonas descarburizadas. Consecuentemente, aumenta la porosidad, el material se debilita frente a la abrasión y se favorecen los contactos MgO-MgO.

El grado de grafitización alcanzado por el carbón residual determina la resistencia a la oxidación (37, 42) y la resistencia mecánica (38, 41) de los materiales de magnesia aglomerados con ligantes orgánicos. Por ello, en Estados Unidos y durante la década de los setenta, se ensayaron materiales en los que se añadían pequeñas cantidades de grafito a los aglomerantes orgánicos. Este método de fabricación fue abandonado porque el grafito afectaba a las propiedades reológicas de los aglomerantes, dificultando el proceso de mezclado, y no se conseguían mejoras ni en la resistencia de los refractarios a la oxidación ni en su resistencia mecánica (1). Esta línea de desarrollo de los refractarios básicos fue

retomada por los fabricantes japoneses que optimizaron los métodos de mezclado para incorporar a los refractarios de magnesia convencionales proporciones de láminas de grafito del 7-20 % en masa (2).

En los materiales de magnesia-grafito, el grafito empleado de forma masiva juega un papel cualitativamente diferente al desempeñado por el carbón residual procedente de las breas, alquitranes y resinas y, por lo tanto, modifica radicalmente las características en uso de estos materiales (53-54). La no mojabilidad del grafito por el acero fundido y su mayor resistencia a la oxidación respecto al carbón originado a partir de los ligantes orgánicos, provocan que el ataque por las escorias y la formación de zonas descarburizadas se vean reducidos. Desde el punto de vista de las propiedades termomecánicas, la resistencia a las tensiones térmicas de los refractarios que incorporan grafito es muy superior a la de los refractarios de magnesia convencionales (55). Por una parte, la capacidad del material para absorber tensiones aumenta al disminuir su rigidez debido a la incorporación de una fase de bajo Módulo de elasticidad ($\sim 20 \text{ GN/m}^2$) y a la inexistencia del enlace cerámico. Por otra, la conductividad térmica del material aumenta debido a la alta conductividad térmica del grafito ($\sim 7 \text{ J/m}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$). Por último, la resistencia a la abrasión de los refractarios que incorporan grafito también mejora debido tanto a la mayor capacidad del material para absorber tensiones mecánicas como a la menor descarburización del refractario durante el uso, ya que las zonas descarburizadas son zonas débiles desde un punto de vista mecánico.

El siguiente paso en el desarrollo de los refractarios de magnesia-grafito fue la incorporación de antioxidantes. Los primeros estudios sobre este tema tienen lugar a comienzos de los años 80 (56), de la misma época datan algunas patentes japonesas (57-59) y la primera exposición sistemática sobre el efecto de los antioxidantes se realiza en la ya mencionada *Primera conferencia internacional sobre refractarios* celebrada en Japón (2). Los primeros antioxidantes propuestos fueron metales con una mayor tendencia a la oxidación que el grafito en las condiciones de trabajo (temperatura y P_{O_2}) reales de los materiales. El efecto que se esperaba de su empleo era la reducción de la presión parcial de oxígeno dentro del material, por formación de los óxidos de los metales correspondientes, y la reducción paralela del CO a C.

En la actualidad no están claros los mecanismos de actuación de los antioxidantes. El mecanismo de actuación de los antioxidantes ya que, de acuerdo con la bibliografía, en los materiales de magnesia-grafito-antioxidante tratados térmicamente no se detectan los óxidos que deberían formarse a partir de los antioxidantes añadidos. Por el contrario, se detectan nuevas fases formadas a alta temperatura a partir de los antioxidantes, los componentes de los materiales y la atmósfera de tratamiento.

El aluminio metal (Al) fue el primer aditivo utilizado como antioxidante en refractarios de magnesia-grafito y aún en la actualidad sigue siendo el más empleado. La efectividad del Al en lo que se refiere a la mejora del comportamiento en uso de los refractarios de magnesia-grafito normalmente se atribuye a la formación de nuevas fases a elevadas temperaturas (29, 60-61). El silicio es otro antioxidante muy utilizado como aditivo cuya efectividad parece deberse, como en el caso del aluminio, a la formación de nuevas fases a elevadas temperaturas (29, 60-61) que conducen a una mejora en las propiedades de los refractarios. Otro elemento que puede utilizarse es el magnesio, pero presenta problemas debido a su baja tensión de vapor, por lo que se suele emplear conjuntamente con el aluminio para favorecer la formación de algunas fases como la espinela ($MgAl_2O_4$) en el interior del refractario (62-64).

Últimamente, ha surgido otra vía de reducción de la oxidación que consiste en añadir compuestos intermetálicos de boro (ZrB_2 y B_4C) (65-69) capaces de generar a elevadas temperaturas líquidos ($MgO \cdot B_2O_3$) que cierran los poros e impiden la penetración de gases hacia el interior del material, inhibiendo la oxidación del carbón. Sin embargo, la utilización de compuestos de boro no resulta beneficiosa teniendo en cuenta los efectos negativos que tiene el óxido de boro sobre la viscosidad de las fases líquidas formadas a elevadas temperaturas.

Actualmente, el uso o no de antioxidantes en los materiales de magnesia-grafito es un tema en discusión tanto a nivel científico como tecnológico. La Escuela japonesa está a favor del uso de antioxidantes y sus estudios están centrados en la obtención de mejoras en los refractarios de magnesia-grafito a través de la búsqueda de nuevos compuestos metálicos o intermetálicos que puedan jugar el papel de antioxidantes (67-68). Por el contrario, la

Escuela americana defiende el uso de materias primas de alta pureza y la optimización de las técnicas de fabricación de los refractarios de magnesia-grafito como vías para la optimización del comportamiento de estos materiales en uso (70-71). Ambas Escuelas proporcionan resultados experimentales a favor de sus propuestas pero, estos resultados no son comparables debido a las diferencias entre las condiciones experimentales utilizadas para la consecución de dichos resultados. El tema sigue abierto y sólo se llegará a una conclusión clara si se logra un conocimiento profundo de la influencia que tienen la termoquímica y la microestructura de los materiales de magnesia-grafito sobre su comportamiento, para lo cual es preciso sistematizar las condiciones de ensayo.

1.2. CONSTITUCIÓN DE LOS REFRACTARIOS DE MgO-C Y MgO-C-Al

Los materiales de MgO-C y MgO-C-Al están constituidos por granos gruesos y finos de MgO (80-93% en masa) y láminas de grafito (7-20% en masa), ligados por breas y/o resinas (2.5-3% en masa); las proporciones de aluminio metal varían entre 2 y 5% en masa. La fabricación de estos materiales se realiza por mezclado de las materias primas (magnesia, grafito, aluminio) con el aglomerante (resina o brea) en mezcladores de alta potencia, normalmente de cizalla, y prensado uniaxial de las piezas, en muchos casos en vacío y con doble efecto (66). En algunos casos se realiza un tratamiento de temperizado (200-300°C) para eliminar los volátiles en fábrica. Los ladrillos refractarios de magnesia-grafito y magnesia-grafito-aluminio tienen un alto valor añadido.

La porosidad que suelen presentar los materiales de MgO-C y MgO-C-Al después del prensado es muy baja (2.5-3% en volumen) y viene determinada por las características de las materias primas (magnesia, grafito y aluminio) (72), la naturaleza y el método de incorporación del ligante orgánico (breas o resinas) (73) y el método de prensado (74). La porosidad presente en estos materiales evoluciona con los tratamientos térmicos.

A continuación se señalan las características más significativas de cada uno de los constituyentes de los materiales de MgO-C y de MgO-C-Al.

1.2.1. Magnesita

La mayoría de los granos de MgO gruesos (1-7 mm) y finos (50-500 μm) que constituyen aproximadamente el 80-93% en masa de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al son de magnesita sinterizada; en muchos casos, parte de los granos finos son de magnesita electrofundida, de mejor calidad y baja porosidad. Los granos de magnesita sinterizada se obtienen por calcinación de la magnesita original. Durante la calcinación de la magnesita, normalmente en hornos rotatorios y de gradiente, se produce la formación de los cristales de periclasa y la sinterización de éstos en la fase líquida formada por las impurezas presentes en el mineral. Si la cantidad de impurezas es pequeña, la sinterización se produce parcialmente en estado sólido. El tamaño de los granos de periclasa presentes en los agregados de la magnesita sinterizada aumenta con la temperatura de tratamiento ($T > 1000^\circ\text{C}$). Una vez obtenidos los agregados de magnesita sinterizada se procede a su molienda y separación por tamaños. Los granos de magnesita electrofundida se obtienen por fusión en horno eléctrico a temperaturas entre $1500-1750^\circ\text{C}$ y posterior molienda y separación por tamaños.

Los materiales densos ($> 98\%$ en masa, $\rho_{\text{teórica}} = 3.58 \text{ g/cm}^3$) de magnesita presentan un Módulo de elasticidad de 250 GN/m^2 y un coeficiente de dilatación térmica comprendido entre $13-15 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Los refractarios convencionales de magnesita aglomerados con breas o resinas presentan un Módulo de elasticidad comprendido entre $40-70 \text{ GN/m}^2$ (2) y un coeficiente de dilatación térmica de $13.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (43).

1.2.2. Grafito

Las láminas de grafito ($\rho_{\text{teórica}} = 2.25 \text{ g/cm}^3$), que constituyen 7-20% en masa de los refractarios de magnesita-grafito, tienen tamaños comprendidos entre 50-500 μm y se encuentran en los yacimientos naturales. Las impurezas principales que presentan son silicatos. Las láminas de grafito tienen estructura cristalina hexagonal, formada por planos basales en los cuales los átomos de carbono están unidos por enlaces covalentes, y por planos de exfoliación, donde los átomos de carbono están unidos mediante fuerzas de Van der

Waals. Esta estructura da como resultado una marcada anisotropía en todas las propiedades del grafito debido a la diferencia entre la intensidad de los enlaces en las direcciones basal y exfoliada.

El grafito presenta baja reactividad química en sus planos basales por lo que las reacciones tienen lugar principalmente en los planos exfoliados (75); en particular, este fenómeno es determinante en los procesos de oxidación (76). A su vez, las láminas de grafito presentan baja energía superficial.

En los materiales de magnesia-grafito no se forman enlaces directos entre los distintos constituyentes por lo que se necesita una tercera fase (ligantes orgánicos) que favorezca la unión entre el óxido y las láminas de grafito. El mezclado con los ligantes orgánicos es un proceso complicado debido a la no mojabilidad de las láminas de grafito por estos ligantes y los procesos de mezclado determinan las propiedades de los materiales fabricados.

El grafito tiene un coeficiente de dilatación térmica (α) comprendido entre $1.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ medido en la dirección a (plano basal) y $30\text{-}33 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ medido en la dirección c (plano de exfoliación)(53). Los refractarios masivos de grafito tienen un coeficiente de dilatación térmica de $1.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ y un Módulo de elasticidad comprendido entre $20\text{-}27 \text{ GN/m}^2$.

Mrozowski (77) estudió el comportamiento dilatométrico y la evolución de la densidad de refractarios masivos de grafito durante los tratamientos térmicos y observó cómo la porosidad de los materiales después de sufrir un tratamiento térmico era superior a la de los materiales iniciales. Por ejemplo, un tratamiento térmico a 1000°C origina una porosidad del 10% en volumen en el refractario masivo de grafito. Mrozowski argumentó que, durante el enfriamiento, las láminas individuales de grafito no contraen de la misma manera que lo hace el material de grafito en conjunto, debido a la creación de grietas a través de sus planos de clivaje denominadas, posteriormente, grietas de Mrozowski.

A pesar del hecho de que el grafito tiene un coeficiente de expansión térmica medio muy elevado ($\sim 14\text{-}15 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), su contribución a la expansión térmica de un refractario

con grafito es insignificante ($\sim 1.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) (78-79). En la revisión realizada por Cooper y col. (79) sobre el papel del grafito en materiales refractarios, se señala que este comportamiento se debe, probablemente, a la presencia de las grietas de Mrozowski que introducen porosidad en la dirección en la cual el grafito se dilata más fácilmente, y por este motivo un mayor o menor contenido en grafito no influye significativamente en la expansión térmica global del material. En la revisión realizada por Mochida (80) sobre el papel del grafito en los materiales refractarios, se expone que la disminución observada en los valores del α en materiales con grafito puede deberse a que uno de los componentes del refractario absorba la dilatación del otro componente.

El Módulo de elasticidad tan bajo que presenta el grafito se atribuye a la baja energía superficial entre el grafito y la matriz y a los defectos o grietas laminares que forman parte de las láminas de grafito, es decir por la presencia de las denominadas grietas de Mrozowski (79, 81).

1.2.3. Ligantes orgánicos

Como ligantes orgánicos, también denominados aglomerantes, de los materiales de magnesia-grafito se han utilizado alquitranes, breas y resinas. Los alquitranes y, en menor medida, las breas desprenden compuestos cancerígenos durante la pirólisis. Actualmente sólo se utilizan breas y resinas y constituyen el 2.5-3% en masa de los refractarios conformados. Los aglomerantes deben poseer elevada capacidad de mojado de las materias primas y es preciso obtener un buen mezclado durante el proceso de fabricación. El problema fundamental en materiales de magnesia-grafito es la baja energía superficial que presentan las láminas de grafito, por lo que es preciso utilizar sistemas de mezclado apropiados.

Las características que debe tener el carbón secundario o residual formado durante el proceso de pirólisis que tiene lugar durante los tratamientos térmicos son: elevada riqueza en carbón, alta resistencia a la oxidación y a las tensiones térmicas y distribución homogénea en todo el refractario (82). El tamaño y la estructura de este carbón vienen determinados por la naturaleza del precursor.

En el caso de las breas, constituidas por mezclas de hidrocarburos aromáticos policíclicos, se forma durante la pirólisis una fase líquida a 350°C, denominada mesofase, que puede fluir a través de la estructura del refractario y se produce una distribución del carbón secundario homogénea, cerrándose poros. El proceso de pirólisis finaliza en el rango de temperaturas 900-1000°C generándose una estructura de carbón ordenada, plástica y anisótropa (54, 80, 83-84). Este carbón residual formado sigue evolucionando con el tratamiento térmico y en el rango de temperaturas 1600-2500°C se produce la recristalización de dicho carbón, proceso denominado grafitización, formándose una estructura similar a la del grafito (85-87).

En el caso de las resinas, formadas por poliamidas y polietilenos, la pirólisis se produce en estado sólido porque el precursor está termoendurecido, generándose una estructura desordenada, frágil e isotropa (54, 83). Debido a que no se forma fase líquida intermedia en el proceso de pirólisis es preciso durante la fabricación del ladrillo optimizar la homogeneización del ligante para evitar los gránulos de carbón secundario. La pirólisis en las resinas empieza a temperaturas cercanas a los 300-350°C con la separación de las moléculas de agua y de las cadenas oligoméricas menos ligadas entre sí. La pirólisis continúa hasta la temperatura de 550°C, en este rango de temperaturas (350-550°C) se desprenden las cadenas oligoméricas más entrelazadas entre sí y los compuestos CH_4 y CO . El desprendimiento de dichos compuestos indica la finalización del proceso de pirólisis (84). El carbón residual formado de las resinas, al contrario que el carbón residual formado a partir de las breas, no sufre el proceso denominado grafitización (85-87).

1.2.4. Aluminio

La cantidad de aluminio ($\rho_{\text{masa}} = 2.70 \text{ g/cm}^3$) añadida a los refractarios de MgO-C varía entre 2-5 % en masa. El aluminio presenta un Módulo de elasticidad de 69 GN/m² y un coeficiente de dilatación térmica de $13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. En general, se asume que la distribución del aluminio en la matriz debe ser homogénea y que el número de contactos con el resto de los constituyentes del material deben ser los máximos posibles (88). Sin embargo, no existen

trabajos de investigación experimentales que estudien el efecto de la distribución del aluminio y los contactos que pueden existir en los materiales de MgO-C-Al.

1.3. TERMOQUÍMICA DE LOS REFRACTARIOS DE MgO-C y MgO-C-Al

Los materiales de MgO-C y MgO-C-Al son materiales inestables a alta temperatura en atmósfera oxidante debido a la oxidación del grafito y del carbón residual formado durante el proceso de pirólisis. Asimismo, incluso en atmósfera inerte, los componentes de estos refractarios interaccionan entre sí a elevada temperatura debido a su carácter mixto óxido-no óxido. Por otra parte, la presencia de aluminio puede modificar los mecanismos de reacción entre los componentes mayoritarios del refractario y dar lugar a la formación de nuevas fases en el material.

En la mayor parte de las reacciones que ocurren en materiales de MgO-C y MgO-C-Al, está presente alguna fase gaseosa como reactivo o producto y por tanto la termodinámica de dichas reacciones viene determinada, no sólo por los componentes sólidos del material, sino también por las presiones parciales de las diferentes especies gaseosas. La cinética de estas reacciones está condicionada por la posibilidad de circulación de los gases en el interior del material y por la accesibilidad de los gases externos. Ambos fenómenos están relacionados y vienen determinados por la permeabilidad del material. Asimismo, otros aspectos microestructurales tales como el tamaño de los distintos componentes y la existencia o no de puntos de contacto entre ellos van a influir en la cinética de las reacciones que tienen lugar en el interior de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al.

En este estudio, no se han considerado gases que puedan reaccionar con los constituyentes de los materiales, ya que en esta tesis se ha trabajado siempre con argón (Ar). Solamente se tendrán en cuenta el O₂ y los gases producto de las distintas reacciones como son el monóxido de carbono (CO) o el Mg (gas).

Debido a que en las reacciones que tienen lugar en los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al entran en juego gases, las reacciones pueden implicar pérdida de masa en el material.

Por otra parte, como consecuencia de estas reacciones se pueden producir variaciones en la porosidad y/o textura del refractario ya que pueden ser o no de tipo expansivo. Asimismo, es posible que, en algunos casos, estas reacciones tengan lugar de forma localizada en puntos del material y no en todo el volumen.

En la presente tesis, se ha realizado una primera aproximación al comportamiento termoquímico de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al en base a los componentes mayoritarios utilizando la termodinámica de los sistemas no condensados. Este estudio se realiza mediante los diagramas de Ellingham-Richardson y los diagramas de volatilidad, en los cuales están resumidas las relaciones de equilibrio entre las distintas fases del sistema. Las relaciones de equilibrio establecidas en base a los componentes mayoritarios del material (magnesia, grafito y aluminio) pueden ser modificadas por la presencia de impurezas.

1.3.1. Estudio de los sistemas no condensados

El estudio termodinámico de cualquier sistema (condensado o no condensado) se realiza asumiendo que el sistema es cerrado por lo que no se producen cambios de masa. Un sistema no condensado es un sistema en el cual existe una fase gas, compuesta por una o varias especies gaseosas, que debe estar en equilibrio con las fases condensadas del sistema. Este punto de partida es una primera aproximación, no sólo porque no incluye las características microestructurales de los materiales sino porque, tanto las condiciones de uso como las de ensayo en laboratorio de estos materiales pueden implicar variaciones de masa ya que son sistemas abiertos. La validez de este tipo de estudios radica en que proporcionan una primera imagen de las tendencias de evolución de los materiales en las distintas condiciones. Los estudios microestructurales y mineralógicos y el análisis de la atmósfera en la que ocurren las reacciones permitirán determinar el grado de separación del equilibrio de los procesos que tienen lugar en estos materiales durante los ensayos.

Los diagramas de Ellingham-Richardson se utilizan para conocer la estabilidad de un óxido a una temperatura dada en función de la presión parcial de equilibrio de O_2 o la estabilidad relativa de distintos óxidos entre sí. Los diagramas de Ellingham muestran las

curvas de la variación de la energía libre estándar ($\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$) en Kilocalorías, en función de la temperatura (T) en grados centígrados para la formación de los óxidos metálicos de menor estado de oxidación a partir de 1 mol de oxígeno en condiciones normales ($P=1$ atm) (89). Estos diagramas se construyen representando en ordenadas los valores de la energía libre estándar y en abscisas la temperatura y se incluye un factor de corrección de la presión que da los valores corregidos de ΔG° en función de la variación de las presiones parciales de los gases que tomen parte en las reacciones consideradas.

Los diagramas de Richardson son diagramas ampliados de los diagramas de Ellingham en los cuales se añaden las escalas monográficas para las presiones parciales de O_2 , así como de los cocientes CO/CO_2 y H_2/H_2O que permiten leer directamente la composición de equilibrio de los gases que aparecen en dicha escala a cualquier temperatura para diferentes reacciones (89).

A partir de los diagramas de energía libre estándar-temperatura es posible conocer si un óxido es estable ($\Delta G^\circ < 0$), o si es inestable ($\Delta G^\circ > 0$), en función de la temperatura y de la presión parcial de equilibrio del O_2 . Asimismo es posible determinar los valores de temperatura y presión a los cuales un óxido puede ser reducido por otro metal o por el carbón.

La variación de la energía libre de formación del óxido metálico a una temperatura determinada para presiones distintas ($P_{Total} \neq 1$ atm) de las condiciones normales donde se considera $P_{Total} = 1$ atm, se calcula mediante la isoterma de Van't Hoff:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln K \quad [1.1]$$

donde el primer término es el valor de la energía libre en condiciones normales ($P_{total} = 1$ atm) de los gases que intervienen en la reacción. R es la constante universal de los gases, T es la temperatura en grados Kelvin (K) y K es la constante de equilibrio de la reacción donde están incluidas las actividades de los sólidos y líquidos. Considerando actividad de los sólidos y líquidos igual a 1, se puede obtener una relación entre las presiones parciales de los gases

que intervienen en la reacción, sustituyendo la constante de equilibrio (K) por la constante de equilibrio cuando intervienen gases (K_p) que viene dada por la relación:

$$K_p = \frac{P_{\text{productos}}}{P_{\text{reactivos}}} \quad [1.2]$$

donde $P_{\text{productos}}$ es el producto de las presiones parciales de los productos y $P_{\text{reactivos}}$ es el producto de las presiones parciales de los reactivos.

Los diagramas de volatilidad son diagramas isotermos en los que se representan las presiones parciales de dos especies gaseosas (siendo una de ellas el O_2) en equilibrio con las distintas fases condensadas del sistema (90). En el caso de los refractarios de MgO-C, se representan las presiones parciales de oxígeno (P_{O_2}) en abscisas y la presión parcial de magnesio (P_{Mg}) en ordenadas.

A partir de los datos de las constantes de equilibrio K_p , que se pueden obtener a partir de tablas termodinámicas como las tablas JANAF (91) se puede obtener una relación entre las presiones parciales del oxígeno (P_{O_2}) y las presiones parciales del magnesio (P_{Mg}) o de cualquier otra especie gaseosa.

Además del equilibrio termodinámico entre las distintas fases gaseosas, existe otro factor importante que debe ser considerado a la hora de estudiar un diagrama de volatilidad o un diagrama de Ellingham-Richardson en un ambiente neutro (90) que es el criterio del balance de masas. No sólo hay que tener en cuenta la relación entre las presiones parciales de equilibrio, sino también la relación existente entre el número de moles de cada una de las especies gaseosas que intervienen en las reacciones.

Los diagramas de volatilidad permiten conocer las fases estables en los materiales a una temperatura dada y en condiciones conocidas de las presiones parciales de las fases gaseosas y se han utilizado con éxito para estudiar la estabilidad termodinámica en los materiales refractarios de MgO-C y MgO-C-Al. En la revisión de Lou y col. (90) sobre la construcción y utilización de los diagramas de volatilidad y de Ellingham-Richardson para

los sistemas de dos componentes Mg-O y Al-O, se recoge cómo estos dos tipos de diagramas permiten establecer las reacciones químicas que tienen lugar en los refractarios a elevada temperatura y, con ello, predecir el comportamiento en uso de estos materiales. J.D. Smith (92) ha utilizado los diagramas de Ellingham-Richardson y de volatilidad de los sistemas de dos componentes Mg-O, de tres componentes Mg-O-C y de cuatro componentes Mg-O-C-Al para explicar las fases observadas en materiales de MgO-C y MgO-C-Al, tratados térmicamente en gradiente a elevada temperatura (1600°C) y en flujo de diferentes gases (O₂, CO, CO₂, Ar).

1.3.2. Estabilidad termodinámica de los refractarios de MgO-C

La estabilidad de los refractarios de MgO-C viene regida por la oxidación del grafito y del carbón residual y por la reducción carbotermal de la magnesia. En uso, la oxidación del grafito está condicionada por la atmósfera del horno (O₂, CO, CO₂) y por los óxidos de hierro y silicio (Fe₂O₃ y SiO₂) presentes en la escoria (54, 93-94). La creación de zonas descarbonizadas facilita la infiltración de las escorias y el arrastre por el baño de los granos de MgO. En ensayos de laboratorio, el grafito y el carbón residual procedente de la pirólisis de las resinas existentes en el interior de las probetas puede oxidarse debido al O₂ presente en el aire ocluido en los poros del material, mientras que el grafito y el carbón residual existentes cerca de la superficie de las probetas se oxidará, aún en flujo de gas inerte, ya que en las condiciones experimentales normales existe O₂ (10⁻²-10⁻³ atm) aunque se trabaje bajo flujo de gas neutro o inerte. Dicha oxidación tiene lugar a temperaturas superiores a 500°C (75, 95), porque es la temperatura a partir de la cual las reacciones son favorables termodinámica y cinéticamente, dando lugar a CO (g) y CO₂ (g) de acuerdo a las siguientes reacciones (96):



A. Yamaguchi y col. (96-97) estudian la oxidación del carbón en atmósfera de O₂ en refractarios con grafito, observando que la temperatura de inicio de la oxidación es de 500-600°C, produciéndose CO (g) y CO₂ (g). En la figura 1.2 se muestra el cambio de las presiones parciales de CO y CO₂ (g) coexistiendo en exceso de carbón en función de la temperatura, observándose que a temperaturas mayores a 1000°C, el carbón que se oxida da lugar a CO (g). En la figura 1.3 se muestra el diagrama de Ellingham-Richardson en el cual se observa que para temperaturas superiores a 700°C la reacción [1.4] es más favorable termodinámicamente que la reacción [1.3], por lo tanto a partir de esta temperatura el carbón se oxida para dar CO en lugar de CO₂, aunque no haya exceso de carbón y además va a tener lugar la reacción [1.5], por la cual se está formando CO a partir de la descomposición del CO₂. A medida que se aumenta la temperatura, la presión parcial de CO₂ disminuye mientras que la presión parcial de CO aumenta (figura 1.2) hasta la temperatura de 1000°C donde todo el CO₂ ha desaparecido y se considera que la presión parcial de CO es de 1 atm (figura 1.2). A partir de 700°C, tienen lugar por un lado la oxidación del carbón para dar CO (reacción [1.4]) y por otro el equilibrio de Boudouard (reacción [1.5]) que también genera CO.

La reducción de la magnesia por el grafito, la cual conduce a la formación de magnesio gas y monóxido de carbono, tiene lugar de acuerdo con la siguiente reacción:



Esta reacción redox es bien conocida desde los trabajos termodinámicos iniciales desarrollados por distintos grupos norteamericanos (98-101), previos al empleo del grafito como componente masivo del material y por lo tanto, situados en la línea de optimización de los materiales convencionales. A partir de ese momento surgen trabajos de investigación orientados a evaluar las condiciones termodinámicas en que dicha reacción tiene lugar (102-105).

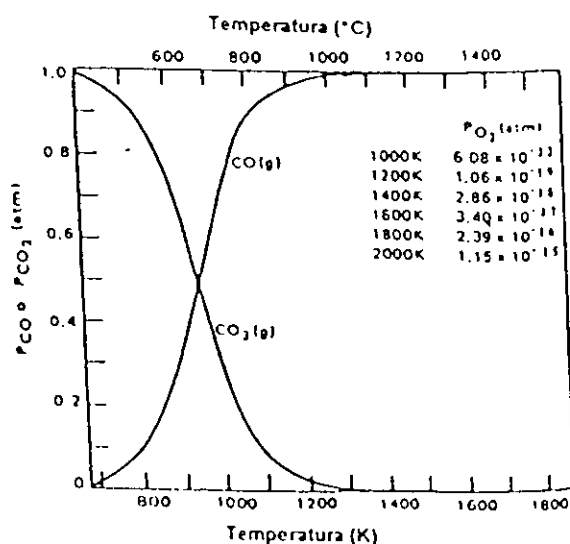
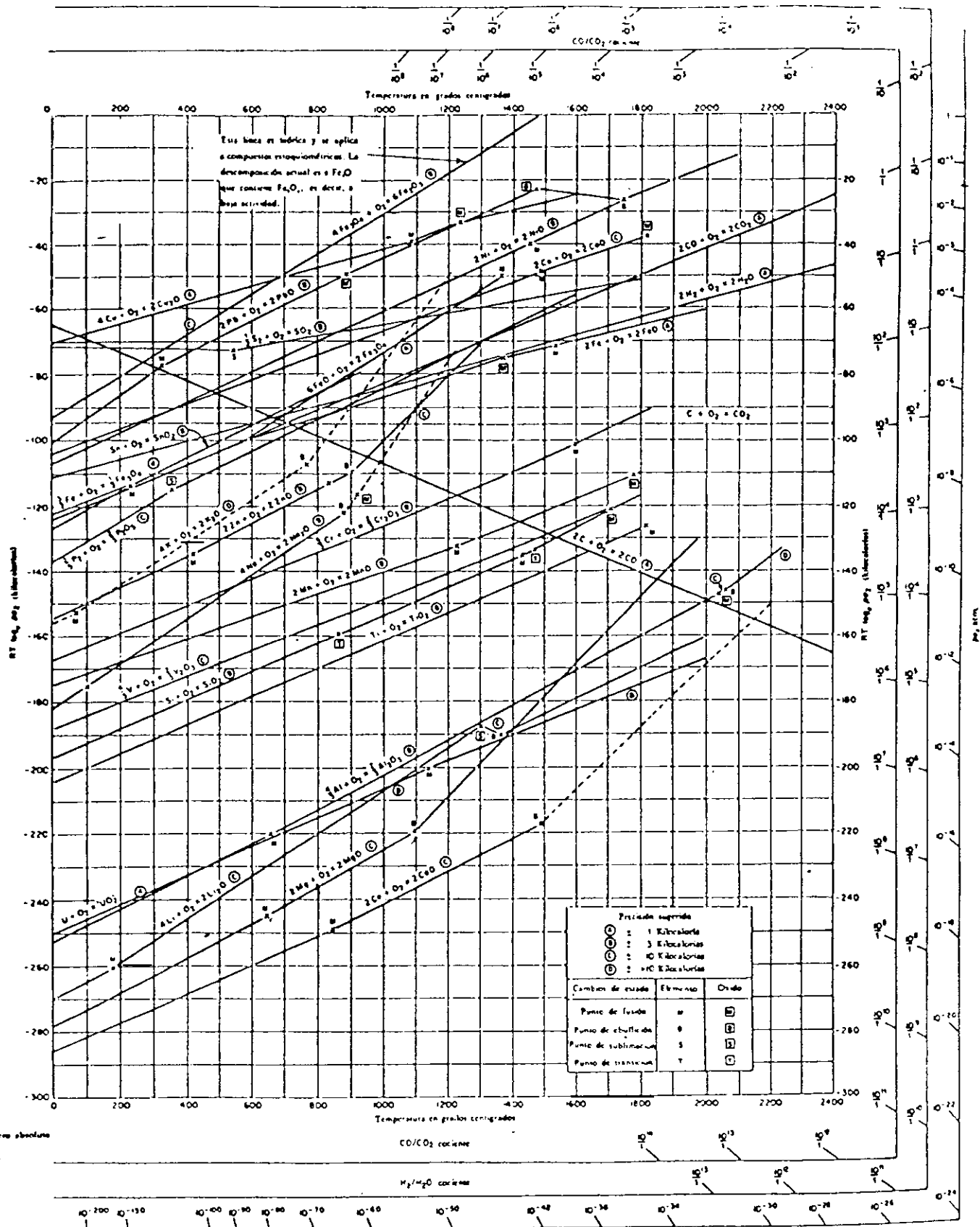


Figura 1.2. Cambio de las presiones parciales de CO (g), CO₂ (g) y O₂ (g) coexistiendo en exceso de carbón ($P_T = 1$ atm)

La reacción [1.6] equivale a la resta de las siguientes dos reacciones:



que están representadas en los diagramas de Ellingham-Richardson (figura 1.3). Si se observan las curvas Mg/MgO y C/CO ambas intersectan a la temperatura de 1860°C. A esta temperatura y en condiciones normales, la MgO es reducida por el carbón para formar Mg (g) y CO (g) de acuerdo con la reacción [1.6]. Pero, esta temperatura puede disminuir significativamente en función de las presiones parciales de CO (g) y Mg (g) existentes en el interior del material y de las impurezas. Los primeros estudios realizados por Pickering y Batchelor (98) y Carniglia (100) ya demuestran que esta temperatura puede disminuir considerablemente (hasta 1500°C) en función de las presiones parciales de CO (g) y Mg (g).



Posteriormente, en los trabajos de J. White (105) y A. Caballero (106) se representa la variación de la energía libre de la reacción [1.4] frente a la temperatura para distintos valores de P_{CO} y de la reacción [1.7] para diferentes valores de P_{Mg} (figura 1.4). Las rectas forman un enrejillado en el cual los puntos de intersección corresponden a las temperaturas a las cuales MgO y C se encuentran en equilibrio a las presiones correspondientes de Mg (g) y CO (g), es decir las temperaturas a las cuales el carbón reducirá a la MgO .

En esta gráfica hay que tener en cuenta además de las condiciones termodinámicas, el criterio del balance de masas. Asumiendo un sistema cerrado trabajando en vacío o con gas inerte, comportamiento ideal de los gases e igual difusividad de todas las especies gaseosas, el criterio del balance de masas estipula que $P_{CO} = P_{Mg}$. El conjunto de puntos que corresponden a las intersecciones de las curvas de variación de la energía libre con la temperatura representadas en la figura 1.4 en los que se cumple $P_{CO} = P_{Mg}$ es una recta denominada línea isomolar (figura 1.5). A lo largo de esta línea se cumplen tanto las condiciones termodinámicas como el criterio del balance de masas y, por lo tanto esta línea representará las condiciones para la reducción de la magnesia por el carbón.

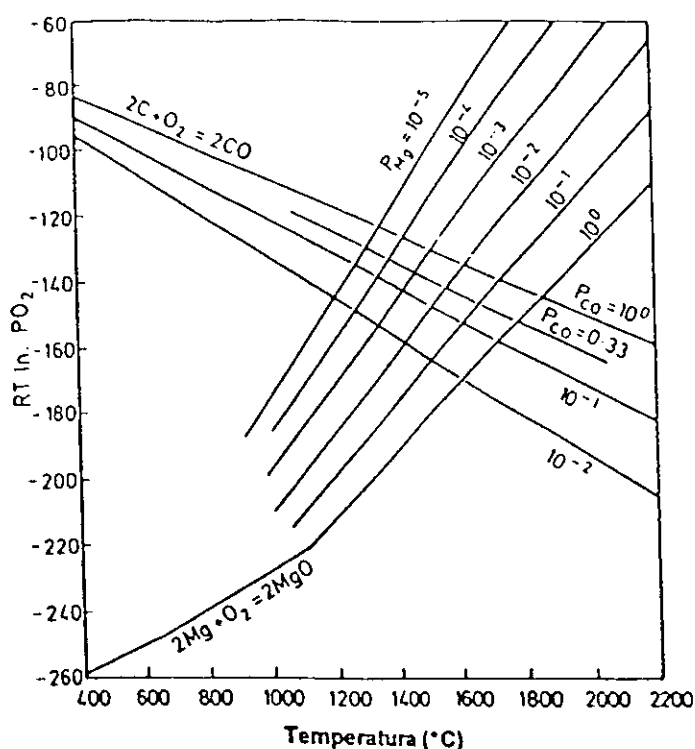


Figura 1.4. Variación de la energía libre frente a la temperatura para la reacción [1.4] a distintos valores de P_{CO} y para la reacción [1.7] a diferentes valores de P_{Mg}

Se ha asumido que la reducción carbotermal de la magnesia por el grafito tiene lugar teniendo sólo en cuenta los constituyentes mayoritarios (MgO y grafito) en estado puro y considerando un sistema cerrado, trabajando en vacío o con gas inerte. Sin embargo, las condiciones reales en uso o en laboratorio varían en cuanto al flujo de gas utilizado, los constituyentes de los materiales y las impurezas presentes en las materias primas utilizadas.

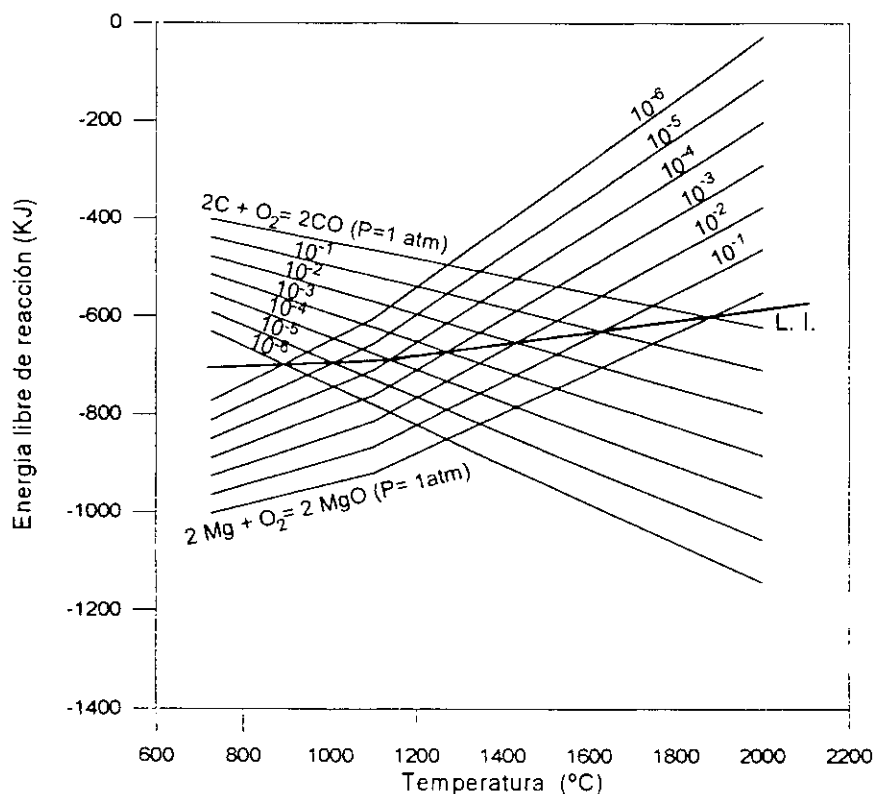


Figura 1.5. Variación de la energía libre frente a la temperatura para la reacción [1.4] a distintos valores de P_{CO} y para la reacción [1.7] a diferentes valores de P_{Mg} . L.I.: Línea isomolar

Los resultados obtenidos por Pickering y Batchelor (98) en laboratorio demuestran que en materiales de magnesia (95 % de pureza) alquitranada (obtención del 2.5 % en masa de carbón residual, después del proceso de pirólisis), tiene lugar la reacción entre la MgO (s) y el C (s). En flujo de N_2 , la reducción carbotermal ocurre a temperaturas de 1400-1650°C y produce un incremento en la porosidad de las muestras. Por el contrario, cuando los

tratamientos se realizan en flujo de CO, esta reacción no tiene lugar hasta temperaturas superiores a 1650°C debido al exceso de CO (g) ($P_{CO} \sim 1 \text{ atm}$) en la atmósfera del horno. Del estudio de Yamaguchi (102), similar al realizado por Pickering y Batchelor (98), en laboratorio sobre materiales de MgO (80-95 % en masa) y C (5-20% en masa) se deriva que la reacción entre la magnesia y el grafito en flujo de gases inertes (N_2 , Ar, He) ocurre a temperaturas mayores a 1400°C, mientras que en flujo de CO (g) dicha reacción ocurre a temperaturas mayores a 1650°C porque al igual que en el trabajo de Pickering y col. (98) la $P_{CO} \sim 1 \text{ atm}$ retarda la reducción carbótermal debido a que el CO es un gas producto de dicha reacción.

Sin embargo, la reducción carbótermal puede tener lugar a temperaturas menores a 1400°C, como demuestran Tabata y col. (103) en uno de sus trabajos. Estos autores estudian la reacción entre la MgO y el grafito en muestras de MgO electrofundida (74-90% en masa) y grafito (10-26% en masa), preparadas en laboratorio y calentadas en un horno donde se mantuvo la presión constante e igual a 0.001 atm. En este trabajo no se controla ni se mide la atmósfera existente en el horno durante los ensayos. Estos autores observan durante los ensayos que existe pérdida de masa a partir de 1300°C, siendo esta pérdida mayor con el incremento de la temperatura. Estos resultados indican que la reducción carbótermal puede tener lugar a temperaturas cercanas a los 1300°C aunque la cinética de dicha reacción sea muy lenta, y que al incrementar la temperatura, la cinética de dicha reacción aumenta.

La reducción carbótermal (reacción [1.6]) da lugar a la formación de Mg (g) que puede oxidarse y precipitarse posteriormente en la superficie del material formándose la denominada capa densa de magnesia. La formación de esta capa densa de magnesia, ya se observó en los primeros trabajos de investigación norteamericanos sobre el papel del grafito en refractarios de MgO (99-101). Pickering y Batchelor (98) y Yamaguchi (102) observan la capa densa a temperaturas mayores a 1480°C cuando utilizan flujo de N_2 y a la temperatura de 1650°C cuando utilizan flujo de CO.

Experimentalmente, Baker y col. (101) estudian en laboratorio la formación de la capa densa de magnesia sobre materiales de magnesia (> 98 % en masa) impregnados con alquitrán a la temperatura de 1515°C en un horno con exceso de O_2 ($P_{O_2} \sim 0.03 \text{ atm}$), observando una

zona descarburizada en el material y justo detrás la formación de la capa densa de magnesia. Estos mismos autores (71, 107) estudian en materiales de MgO (85 % en masa) y grafito (15 % en masa) con y sin aditivo metálico (1-5 % en masa) la formación de la capa densa de magnesia a distintas temperaturas (1260, 1480 y 1650°C) realizando ensayos de oxidación, observando dicha capa densa de magnesia solamente en muestras ensayadas a temperaturas superiores a 1480°C.

Sin embargo en la mayoría de los estudios post-mortem realizados sobre materiales de MgO-C utilizados en convertidores no se observa la capa densa de magnesia, únicamente ha sido observada por Moore y col (108).

En el trabajo de J.D. Smith y R.E. Moore (109) se evalúan dos posibles mecanismos que explican la formación de la capa densa de magnesia, el primero es la reoxidación del Mg (g) controlada por una variación en las presiones parciales de oxígeno. El segundo consiste en la recombinación del Mg (g) y CO (g) debido a un cambio de temperatura, forzando la reacción [1.6] hacia la izquierda. Ambos mecanismos son viables y por tanto podrán tener lugar.

Termodinámicamente, la reducción carbotermal de la magnesia por el carbón tiene lugar en zonas donde las presiones parciales de O₂ son muy bajas ($< 10^{-15}$ atm) como se puede observar en el diagrama de Ellingham-Richardson (figura 1.3). En este diagrama se observa que las líneas correspondientes a las reacciones [1.4] y [1.7] se cortan a 1860°C para $P_{Mg} = P_{CO} = 1$ atm, siendo la P_{O₂} en equilibrio de 10^{-15} atm. Si las presiones parciales de CO (g) y Mg (g) son menores, la presión parcial de oxígeno en equilibrio también es menor siendo siempre menor de 10^{-15} atm. Estas condiciones son favorables para que se produzca la reducción carbotermal. Estas presiones parciales de O₂ tan bajas se generan en el interior del material, debido a que el O₂ del aire presente en los poros se oxida dando CO por el exceso de grafito, disminuyendo la presión parcial de O₂. El Mg (g) generado a través de la reacción [1.6] se difunde en función de los gradientes térmicos y de presión existentes en la pieza. Si la difusión tuviera lugar hacia el exterior del revestimiento, el Mg (g) entraría en contacto con zonas donde la presión parcial de oxígeno es mayor ($\sim 10^{-3}$ atm), por lo que,

en estas zonas se produciría una reoxidación del Mg (g) formándose la capa densa de magnesia.

En el trabajo de J.D. Smith y R.E. Moore (109) se expone que la causa principal por la cual la capa densa de magnesia no se observa en la mayoría de los estudios post-mortem, se atribuye a la destrucción de dicha capa por el arranque de las partículas de MgO reoxidado debido a la abrasión que sufre la cara caliente del refractario en uso por parte de los óxidos de la escoria. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las discrepancias existentes respecto a la formación o no de la capa densa en ensayos de laboratorio y estudios post-mortem pueden estar relacionadas con las distintas condiciones de gradiente de temperatura y presión a los que se ven sometidos los materiales. Estos gradientes son mínimos en las muestras utilizadas en laboratorio, por el contrario, en los convertidores existen gradientes de temperatura de hasta 1500°C y, la composición de la atmósfera en la cara caliente, es distinta a las existentes a través del espesor del revestimiento y en la cara fría.

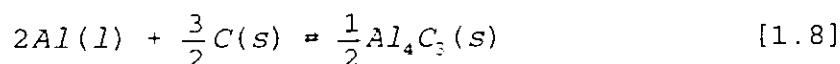
1.3.3. Estabilidad termodinámica de los refractarios de MgO-C-Al

Como se ha comentado en el apartado 1.1.2., la introducción del Al como constituyente de los refractarios de magnesia-grafito se realizó con la idea de evitar la oxidación del grafito a elevadas temperaturas, por la formación de la alúmina (Al_2O_3). Existen trabajos donde se estudia la estabilidad termodinámica en refractarios de MgO-C-Al y se menciona la formación de la Al_2O_3 como nueva fase (35, 88, 96, 110-111). Sin embargo solamente Nagai y col. (110) han observado mediante difracción de Rayos X la formación, además de otras fases, de la Al_2O_3 a la temperatura de 1450°C. En el resto de los trabajos publicados sobre el estudio mediante difracción de Rayos X de las fases formadas a distintas temperaturas de tratamiento (600-1600°C), no se observa la formación de la Al_2O_3 , si observándose otras nuevas fases distintas como el Al_4C_3 y la MgAl_2O_4 en un rango de temperaturas muy amplio (750-1500°C) (29, 60-61, 112-115). Estas nuevas fases, serían las responsables de la efectividad del aluminio como antioxidante. En ninguno de los trabajos publicados se explica la no formación de la Al_2O_3 a ninguna temperatura de tratamiento.

El Al que interviene en las reacciones puede presentarse en estado sólido si las reacciones tiene lugar antes de la temperatura de fusión del Al (659.7°C), en estado líquido si las reacciones tienen lugar por encima del punto de fusión del aluminio o en estado gaseoso, ya que según el diagrama de Ellingham-Richardson para el sistema Al-O (90), existe una presión parcial de AlO_2 (g) en equilibrio con el Al (l) que es función de la temperatura. A la temperatura de ebullición del Al (l) (2527°C), la presión parcial de AlO_2 (g) es de 1 atm y por tanto las reacciones tienen lugar a partir de dicho AlO_2 (g). Hasta esta temperatura, según el diagrama de Ellingham-Richardson para el sistema Al-O (90) es más favorable termodinámicamente que las reacciones tengan lugar a partir de Al (l) que a partir de AlO_2 (g) en el rango de temperaturas entre 659.7 y 2527°C.

La formación de las distintas fases a elevada temperatura, sólo ha sido observada a temperaturas mayores a 750°C, por tanto el aluminio presente en dichas reacciones está presente en estado líquido. En el rango de temperaturas de estudio en esta tesis y en la totalidad de los trabajos, nunca se alcanza la temperatura de 2527°C, por tanto en todas las reacciones se va a considerar el aluminio en estado líquido.

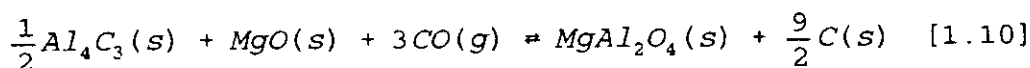
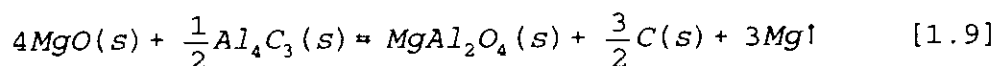
El Al (l) reacciona con el grafito para formar el carburo de aluminio (Al_4C_3) a $T > 750^\circ\text{C}$ (92) de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta reacción es ligeramente expansiva ($\Delta V = 9\%$) y no produce ni pérdida ni ganancia de masa ($\Delta m = 0\%$). La reacción [1.8] es la única reacción posible para la formación del Al_4C_3 , fase que ha sido observada por diferentes autores en un rango de temperaturas amplio (750-1400°C) y en condiciones atmosféricas muy distintas (N_2 , CO, Ar) (29, 60-61, 90, 113, 116).

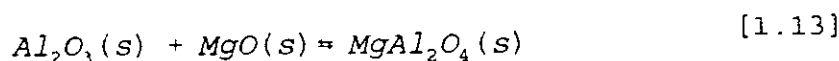
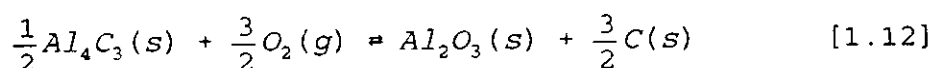
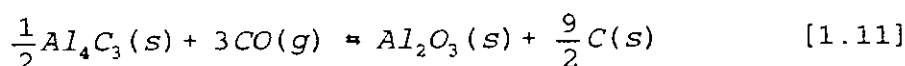
Rymon-Lipinski (111) realiza un estudio sobre las posibles reacciones que pueden tener lugar en el sistema MgO-C-Al en función de la temperatura y la atmósfera (CO y N_2) en el cual indica que el Al_4C_3 a temperaturas mayores a 1400°C no es estable

termodinámicamente en presencia de la MgO. El Al_4C_3 y la MgO reaccionan dando lugar a la formación de espinela ($MgAl_2O_4$) de acuerdo con dos posibles reacciones:

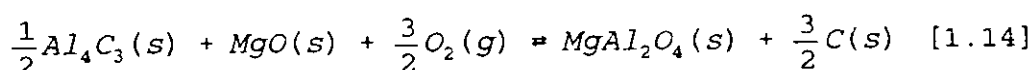


La reacción [1.9] no es expansiva ($\Delta V = -36\%$) y da lugar a una pérdida de masa del material ($\Delta m = -31\%$), debido al escape del Mg (g), mientras que la reacción [1.10], es expansiva ($\Delta V = 50\%$) y origina una ganancia de masa ($\Delta m = 75\%$) en el material.

A. Yamaguchi (96) realiza un estudio del efecto de las presiones parciales de oxígeno y monóxido de carbono sobre la estabilidad del Al_4C_3 , de la Al_2O_3 y de la $MgAl_2O_4$ en el sistema MgO-C-Al y propone dos reacciones para la formación de $MgAl_2O_4$ a elevada temperatura, con la formación de una fase intermedia que corresponde a la alúmina (Al_2O_3), que reacciona posteriormente con la MgO para dar la $MgAl_2O_4$. La secuencia de las reacciones es la siguiente:



La suma de las reacciones [1.11] y [1.13] da lugar a la reacción [1.10] y la suma de las reacciones [1.12] y [1.13] da lugar a la siguiente reacción:

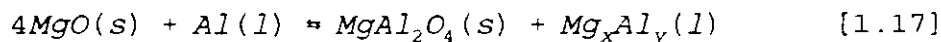
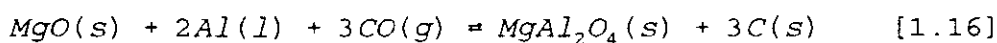
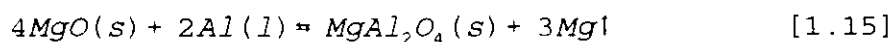


que es expansiva ($\Delta V = 10\%$) y conduce a una ganancia de masa ($\Delta m = 43\%$) en el material.

En la mayor parte de los artículos revisados se trabaja en flujo de CO y Ar, y es en estos trabajos donde se propone la reacción [1.10] como la responsable de la formación de la $MgAl_2O_4$ a elevada temperatura a partir de la descomposición del Al_4C_3 (61, 117-120). Los autores de estos trabajos no proponen la formación de la Al_2O_3 como fase intermedia.

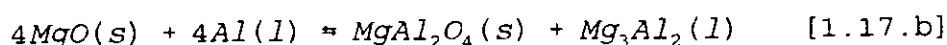
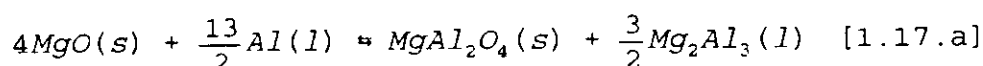
Rymon-Lipinski (111) propone la formación de la $MgAl_2O_4$ a partir de la descomposición del Al_4C_3 con desprendimiento de Mg (g) de acuerdo a la reacción [1.9]. La reacción [1.14] se dará en condiciones de presión parcial de O_2 elevadas. Esta reacción de descomposición del Al_4C_3 sólo ha sido propuesta por Yamaguchi (96) y por Figueiredo y col. (35) para explicar la formación de $MgAl_2O_4$ a elevada temperatura, en condiciones de flujo de O_2 , comentando que dicha reacción tiene lugar en dos etapas (reacciones [1.12 y 1.13]), con la formación intermedia de la Al_2O_3 .

Se han propuesto otras tres reacciones para la formación de $MgAl_2O_4$ (29, 61, 92, 110, 111-112, 114, 118):



La reacción [1.15] no es expansiva ($\Delta V = -38.5\%$) y produce pérdida de masa ($\Delta m = -33.6\%$) en el material. Por el contrario la reacción [1.16] es expansiva ($\Delta V = 80\%$) y conduce a una ganancia de masa ($\Delta m = 89\%$) del material. La reacción [1.17] no produce ni pérdida ni ganancia de masa. Dicha reacción ha sido propuesta por J.D. Smith y R.E. Moore (92, 112) para explicar la formación de $MgAl_2O_4$ en el rango de temperaturas 750-900°C. A la temperatura de 800°C dicha reacción no es favorable termodinámicamente porque posee un valor de energía libre positivo de 120 ó 135 KJ, dependiendo de si la

aleación formada es Mg_2Al_3 o Mg_3Al_2 . Las reacciones de formación de estas aleaciones y de la correspondiente $MgAl_2O_4$ son las siguientes:

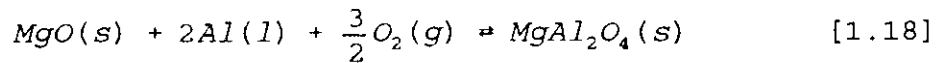


La presencia de estas aleaciones de Mg y Al únicamente ha sido observada a 750°C en muestras formadas por mezclas de MgO (80-90% en masa) y Al (10-20% en masa) ensayadas bajo flujo de Ar (92, 112).

La mayor parte de los trabajos experimentales, en los que los tratamientos térmicos se realizan bajo flujo de CO, N₂ o Ar, se relaciona la formación de la $MgAl_2O_4$ durante los tratamientos con la reacción directa entre la MgO y el Al en la cual interviene el CO (g) como reactivo (reacción [1.16]). La reacción [1.15] sólo ha sido propuesta por Rymon Lipinski (111) para experimentos realizados bajo condiciones de flujo de CO y N₂. Según J.D. Smith (92) la formación de $MgAl_2O_4$ a través de la reacción [1.16] no es factible y la localización de dicha $MgAl_2O_4$ en el material está muy restringida. Este autor expone que la formación de la $MgAl_2O_4$ está asociada con una sustancial pérdida de masa en el material y que por tanto la reacción [1.16] no puede tener lugar ya que conduce a una ganancia de masa en el material. También argumenta que, considerando la baja porosidad de los refractarios de MgO-C, la penetración de CO (g) de la atmósfera del horno no es posible y que la cantidad de CO (g), formado por la oxidación del grafito con el O₂ existente en los poros, es tan pequeña que dicha reacción solamente tendría lugar en zonas muy cercanas a la superficie del material. Los comentarios que realiza Smith (92) en contra de la formación de la $MgAl_2O_4$ a través de la reacción [1.16] no están claros, primero porque no se sabe con certeza si la formación de $MgAl_2O_4$ en los materiales de MgO-C-Al conducen a una pérdida o ganancia de masa en el material ya que se producen otras reacciones en los materiales de MgO-C-Al que pueden dar lugar a pérdida de masa en dichos materiales como son la oxidación del carbón residual y el grafito o la reducción carbotermal de la MgO y además la presión parcial de CO que se puede generar en los poros es lo suficientemente elevada

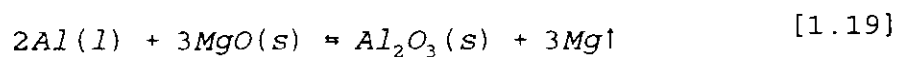
($P_{CO} \sim 0.32$ atm) como para formar $MgAl_2O_4$ en el interior del material aunque sea en zonas muy localizadas, como son las zonas muy próximas a los poros.

Al igual que ocurría con la descomposición del Al_4C_3 a través del O_2 como gas reactivo para formar la $MgAl_2O_4$, también puede tener lugar la formación de dicha $MgAl_2O_4$ a través de la reacción directa entre el Al (l) y la MgO (s) con el mismo gas como reactivo. Esta reacción de formación de $MgAl_2O_4$ en la que interviene O_2 como reactivo ha sido propuesta en esta tesis y es la siguiente:



Esta reacción es expansiva ($\Delta V = 30\%$) y conduce a una ganancia de masa ($\Delta m = 51\%$) en el material.

En algunos trabajos de la bibliografía (88, 110, 111) se indica la posibilidad de que, al igual que ocurría con la descomposición del Al_4C_3 , la formación de la $MgAl_2O_4$ a partir del Al y la MgO con CO (g) como gas reactivo, no se produzca directamente, de acuerdo a la reacción [1.16], sino a través de la formación de la alúmina (Al_2O_3) como compuesto intermedio a través de la reacción:



y posterior reacción de la Al_2O_3 con la MgO a través de la reacción [1.13] para formar la $MgAl_2O_4$. La reacción de formación de la $MgAl_2O_4$ es más favorable termodinámicamente que la formación de la Al_2O_3 desde temperatura ambiente. Sin embargo la formación de la $MgAl_2O_4$ vía reacción [1.13] puede no tener lugar debido a problemas cinéticos por lo que la Al_2O_3 puede aparecer en los refractarios de MgO-C-Al como una nueva fase formada.

La formación de $MgAl_2O_4$ en materiales de MgO-C-Al ha sido observada en un rango de temperaturas muy amplio (900-1600°C) bajo distintas condiciones atmosféricas. R.E.

Moore y col. (112) estudian las fases formadas a diferentes temperaturas (800-1600°C) y distinto flujo de gas (Ar, CO, CO/CO₂) en muestras de materiales de MgO (66-45 % masa)-C (33-44 % masa)-Al (2-11 % masa) preparadas en laboratorio mediante prensado uniaxial. Estos autores observan a temperatura ambiente, después del correspondiente tratamiento térmico de las muestras a la temperatura de tratamiento indicada, Al hasta la temperatura de 900°C, Al₄C₃ a partir de 925°C desapareciendo a 1500°C y la MgAl₂O₄ en el rango de temperaturas 925-1600°C.

Z. Dezhi y C. Shuxian (113) estudian la formación de nuevas fases en probetas cilíndricas de 35 mm de diámetro y 35 mm de altura de materiales formados por MgO electrofundida y grafito tratadas a diferentes temperaturas (800-1500°C) en flujos de Ar y CO₂. Estos autores observan a temperatura ambiente, después del correspondiente tratamiento térmico a la temperatura indicada, Al₄C₃ a temperaturas próximas a 800°C, incrementándose la cantidad de esta fase para muestras tratadas entre 1000-1400°C, y sólo observan MgAl₂O₄ en muestras cuya temperatura de tratamiento ha sido superior a 1200°C.

Nagai y col. (110) estudian la formación de nuevas fases en muestras de 25 mm de diámetro y 7 mm de altura de materiales de MgO electrofundida (87 % masa) - grafito (13 % masa) - aluminio (12 % masa) tratadas a diferentes temperaturas (800-1450°C) en vacío ($P_{O_2} = 8.7 \cdot 10^{-5}$ atm). Estos autores observan a temperatura ambiente, después del correspondiente tratamiento térmico a la temperatura indicada, Al a 800°C, Al₄C₃ en el rango de temperaturas 800-1200°C, MgAl₂O₄ en el rango de temperaturas 1200-1450°C y observan Al₂O₃ sólo a la temperatura de 1450°C.

En los experimentos realizados tratando a los materiales de MgO-C-Al bajo flujo de CO (g) (29, 60) se observan igualmente a temperatura ambiente, después del correspondiente tratamiento térmico a la temperatura indicada, fases como el Al₄C₃ en muestras tratadas a temperaturas intermedias y MgAl₂O₄ en muestras tratadas a elevadas temperaturas. Watanabe y col. (60) observan, en muestras preparadas en laboratorio de materiales de MgO (74 % masa)-C (20 % masa)-Al (6 % masa) tratadas a diferentes temperaturas (800-1400°C) en atmósfera de CO (g), la formación de Al₄C₃ en el rango de temperaturas 800-1400°C, con desaparición del Al metal a temperaturas cercanas a 1000°C. También

observan en ensayos de oxidación del mismo material, la formación de MgAl_2O_4 en la zona descarburizada.

P.O.R.C. Brant y B. Rand (61) y J. Mapiravana, B.B. Argent y B. Rand (114), estudian la formación de las nuevas fases en muestras preparadas en laboratorio de materiales de MgO (70% masa)-C (20% masa)-Al (10% masa) tratadas a diferentes temperaturas (600-1600°C) bajo flujo de CO (g) y N_2 (g). Estos autores observan a temperatura ambiente, después del correspondiente tratamiento térmico a la temperatura indicada, que la formación de Al_4C_3 ocurre en el rango de temperaturas 900-1400°C, mostrando un pico máximo a 1200°C y que la formación de MgAl_2O_4 comienza a 1000°C incrementándose con el aumento de la temperatura.

J.D. Smith (92) realiza un estudio de la formación de distintas fases en muestras cilíndricas de MgO -C-Al de 2.5 cm de diámetro y 25 cm de altura tratadas a la temperatura de 1600°C en flujo de Ar. En estas muestras se crea un gradiente de temperaturas desde 1600°C en la cara caliente hasta 600°C en la cara fría de la muestra y Smith estudia las fases formadas en distintas zonas del material donde existe una variación considerable de temperatura. Este autor observa a temperatura ambiente, después del correspondiente tratamiento térmico, Al_4C_3 en zonas del interior del material donde las temperaturas alcanzadas están comprendidas en el rango de 900-1400°C y MgAl_2O_4 en zonas del material donde el rango de temperaturas es de 1400-1600°C. Realiza un estudio mediante la técnica de catodoluminiscencia, técnica a través de la cual un sólido que es bombardeado por un haz de electrones de alta energía en vacío emite luminiscencia de varias longitudes de onda y observa, diferentes colores en las MgAl_2O_4 dependiendo de la zona donde se observan, que más adelante serán comentadas y discutidas de acuerdo con los colores de las MgAl_2O_4 observadas en este trabajo.

1.3.4. Influencia de las impurezas y factores no termodinámicos

El estudio termodinámico en base a los componentes mayoritarios de un material es una primera aproximación a la hora de prever o explicar las fases que existirán en el material tratado a diferentes temperaturas, como se mencionó anteriormente. Por una parte, las relaciones de equilibrio así obtenidas pueden verse modificadas por la presencia de impurezas. Por otra, existen factores cinéticos no abordables a partir de la termodinámica. Además, los materiales refractarios son materiales inhomogéneos por lo que, es posible que existan dentro del material relaciones de equilibrio locales.

En principio, los factores que pueden afectar a las relaciones de equilibrio en los materiales de MgO-C y MgO-C-Al consideradas en el apartado anterior son las siguientes:

- i) Impurezas: naturaleza, cantidad y distribución en el material
- ii) Tamaño y forma de los componentes mayoritarios
- iii) Contactos entre los componentes mayoritarios
- iv) Textura del material. En particular, la posible orientación de las láminas de grafito puede ser un factor determinante de la permeabilidad del material

Las impurezas modifican las relaciones termodinámicas y cinéticas de las reacciones que tiene lugar en los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al. Sin embargo, resulta muy difícil prever su efecto ya que son componentes minoritarios y suelen estar localizados en zonas muy específicas. En general, se ha observado experimentalmente que el grafito de alta pureza reduce el grado de oxidación del material (75, 121-122). Pero, la cantidad total de impurezas del grafito no es el único factor importante, como demuestran Doughty y col. (123) en su estudio sobre la resistencia a la oxidación de distintos grafitos donde deducen que la cinética de la reacción de oxidación se ve afectada no sólo por la presencia o no de impurezas sino, también, por la localización de éstas en el grafito. La presencia de impurezas en los planos exfoliados de las láminas de grafito favorece la velocidad de oxidación de éste debido a la mayor reactividad química que presenta el grafito en sus planos exfoliados.

La reducción carbotermal de la MgO por el grafito se ve afectada tanto por las impurezas del grafito como por las impurezas presentes en la MgO. En general, se ha observado que un mínimo contenido en impurezas, tanto en el grafito como en la MgO, reducen la cinética de la reacción carbotermal. Respecto a las impurezas presentes en la magnesita, en general se reconoce que un contenido elevado en B_2O_3 y Al_2O_3 favorecen la reacción carbotermal por la formación de compuestos de bajo punto de fusión, sobre todo si la relación CaO/SiO_2 es mayor que 2 (124). En el trabajo de Ishibashi y col. (125) se estudia la influencia de las impurezas presentes en los granos de MgO sobre esta reacción y se concluye que un contenido bajo de B_2O_3 y SiO_2 junto con una relación CaO/SiO_2 en la magnesita mayor que 2 reduce la cinética de la reacción carbotermal. Matsui y Kawano (126) estudian el efecto combinado de las impurezas y el tamaño de grano de la MgO indicando que el efecto de las impurezas en la cinética de la reacción es superior al del tamaño de grano. Un alto contenido en B_2O_3 y CaO favorecen la reacción, lo que atribuyen a la formación de una fase líquida en el sistema $CaO-B_2O_3$ a elevadas temperaturas que favorece el transporte de masa, mientras que la Al_2O_3 retarda la cinética de dicha reacción ya que el catión Al^{3+} entra en los cristales de periclasa formando una solución sólida, evitando la evaporación de la MgO.

Asimismo, el contenido de impurezas del grafito y la magnesita afectan a las reacciones específicas que tienen lugar en los refractarios de MgO-C-Al. En el trabajo de Ishii y col. (127) se estudia la influencia de las impurezas sobre los cambios mineralógicos que sufren los materiales de MgO-C-Al a elevadas temperaturas, concluyendo que las impurezas del grafito aceleran la oxidación del Al_4C_3 formado a temperaturas elevadas, descomponiéndolo por reacción con el SiO_2 presente como impureza en el grafito y generando Al_2O_3 .

Para determinar el mecanismo de reacción entre la magnesita y el grafito, Ishii y col. (104) utilizaron sistemas modelos formados por lámina de grafito-grano de MgO sinterizada y lámina de grafito-grano de MgO electrofundida, tratados en flujos de Ar y CO a diferentes temperaturas (1600-1750°C). De la observación de los cambios sufridos en la superficie de la MgO en contacto con grafito, se deduce que la velocidad de reacción en la superficie de los granos de MgO está determinada por las discontinuidades (impurezas, fronteras entre

cristales) existentes en los mismos. Por el contrario, el ataque del grafito está condicionado por la facilidad de escape de los gases producto (Mg y CO). Este trabajo demuestra claramente cómo afectan los contactos entre las distintas fases y la permeabilidad a la velocidad de degradación de los materiales.

En materiales de MgO-C-Al, la existencia o no de contactos entre las distintas fases y el aluminio así como el tamaño de los granos del metal determinan el que las distintas reacciones tengan o no lugar. Y. Jitsumori y col. (88) realizan un estudio en materiales de MgO (85 % masa)-C (15 % masa)-Al (1-5 % masa) del efecto de la microestructura sobre la formación de nuevas fases durante diferentes tratamientos de oxidación, observando que los contactos entre los granos de la MgO y el Al metal favorecen las distintas reacciones de formación de las nuevas fases. También estudian el efecto del tamaño de grano de aluminio, utilizando dos tamaños, uno menor de 10 μm y otro comprendido entre 10 y 40 μm y observan mejores resultados en la resistencia a la oxidación en muestras con un tamaño de grano de Al pequeño ($< 10 \mu\text{m}$) lo cual atribuyen a que un tamaño de grano menor favorece las reacciones de formación del Al_4C_3 y MgAl_2O_4 . Yu y Yamaguchi (117) observan el comportamiento de materiales de MgO (80 % masa)-C (15 % masa)-Al (5 % masa) utilizando cinco tamaños de grano de aluminio distintos (180-250 μm , 90-180 μm , 45-90 μm , 10-45 μm y menor de 10 μm) y concluyen que un tamaño de grano menor de 40 μm favorece las reacciones de formación del Al_4C_3 y MgAl_2O_4 .

La cinética de la mayor parte de las reacciones que tienen lugar en los materiales de MgO-C y MgO-C-Al viene condicionada por la permeabilidad de los materiales que determina la accesibilidad de los gases externos y la circulación de los gases en su interior como demuestran Shikano y col. (128) que utilizan la permeabilidad como criterio de evaluación para estudiar la oxidación en materiales de MgO-C y MgO-C-Al. El estudio se realiza después de someter a los materiales a un tratamiento térmico a 1400°C en flujo de aire y N_2 , observando que la formación de Al_4C_3 y de AlN, reducen la permeabilidad del ladrillo refractario y, como consecuencia, aumenta la resistencia a la oxidación del grafito.

En resumen, los factores que influyen en la estabilidad termoquímica de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al y que han sido observados por diferentes autores son

el contenido de impurezas y su naturaleza en la magnesia y el grafito, la localización de éstas en el grafito, el número de contactos entre las distintas fases, el tamaño de la magnesia y el aluminio y la permeabilidad que presenta el material.

A pesar de la marcada anisotropía que muestran las láminas de grafito y que afecta a la oxidación de dichas láminas (76), no existen trabajos en la bibliografía en los que se estudie el efecto que ejerce la posible orientación de las láminas de grafito durante el prensado del material ni su efecto sobre la resistencia a la oxidación de materiales de MgO-C y MgO-C-Al o la cinética del resto de las reacciones que tienen lugar en estos materiales.

1.4. COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS REFRACTARIOS DE MgO-C Y MgO-C-Al

El comportamiento bajo carga a alta temperatura de los materiales refractarios ha sido tradicionalmente evaluado mediante ensayos tales como la refractariedad bajo carga (ISO/R 1893-1970, UNE 61-038). Este tipo de ensayo no proporciona información sobre las propiedades intrínsecas de los materiales como, por ejemplo, la resistencia a la fractura y su validez se deriva únicamente de las relaciones empíricas existentes entre los resultados obtenidos con la experiencia en uso.

Sin embargo, ya en la *Reunión de la sección de refractarios de la sociedad inglesa de cerámica* celebrada en 1967 (129), se puso de manifiesto la necesidad de evaluar la respuesta mecánica de los materiales refractarios a alta temperatura mediante un parámetro como el Módulo de rotura (MDR), que no es sino una medida indirecta de la resistencia a la fractura del material. Desde entonces, si bien los valores de este parámetro no suelen estar incorporados a la información que se proporciona sobre los materiales refractarios en los catálogos comerciales, el Módulo de rotura se utiliza en cualquier estudio sistemático de desarrollo de estos materiales.

El caso de los refractarios de magnesia-grafito es un caso en cierto sentido atípico ya que, quizá debido a la relativa juventud del desarrollo de estos materiales o, quizá, debido

a su alto valor añadido, el Módulo de rotura ha sido utilizado de forma generalizada para su caracterización.

Por otra parte, el gran desarrollo que han tenido en los últimos años los métodos computacionales de análisis de tensiones ha permitido que, métodos de trabajo hasta ahora imposibles tales como el diseño de una estructura y la evaluación simulada de su comportamiento en uso, empiecen a ser casi una exigencia. Los parámetros mecánicos de los materiales necesarios para este tipo de cálculos son la resistencia a la fractura y el Módulo de elasticidad (E).

Si bien el Módulo de elasticidad de los materiales refractarios ha sido utilizado escasamente para su caracterización, presenta un gran interés, no sólo por su utilidad en el diseño de estructuras sino también, porque es un parámetro volumétrico, cuyo valor no está afectado por el estado superficial de las piezas como ocurre con el MDR.

Sin embargo, tanto la resistencia a la fractura como el Módulo de elasticidad son parámetros de la mecánica lineal, de cuyas hipótesis se alejan todos los materiales refractarios en mayor o menor grado. Por ello es preciso tener un control estricto de las condiciones de medida en las que estos parámetros se determinan para conocer el alcance de su significado.

En el caso de los refractarios de magnesia-grafito, la problemática existente para todos los refractarios se multiplica y, probablemente, de ello se deriva la disparidad entre los resultados proporcionados por diferentes autores.

Los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al tienen microestructuras complejas formadas por granos de MgO finos (50-500 μm) y gruesos (1-7 mm), fases anisótropas (grafito) granos de aluminio (50-700 μm) y porosidad que evoluciona durante los tratamientos térmicos. Tan sólo por estas discontinuidades, los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al ya son candidatos a presentar fractura no lineal tal y como ocurre, por ejemplo, con los hormigones refractarios (130). Pero, en el caso de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al, se añade la característica específica de inexistencia de enlace cerámico tanto a temperatura ambiente como a alta

temperatura. Por lo tanto, en principio, sería preciso abordar la caracterización mecánica de estos refractarios a través de parámetros de fractura no lineal.

Los escasos trabajos (71, 131-133) en los que se aborda el estudio del comportamiento mecánico de refractarios de magnesia-grafito en base a parámetros distintos al Módulo de rotura, mediante la evaluación del posible comportamiento tipo curva R o el trabajo de fractura (γ_{WOF}), analizan datos mecánicos obtenidos a temperatura ambiente. El problema de utilizar parámetros de fractura no lineal a elevada temperatura para caracterizar el comportamiento mecánico de refractarios de magnesia-grafito radica en que cualquier grieta introducida en la probeta a temperatura ambiente, va a sufrir modificaciones durante los tratamientos térmicos, debido al conjunto de reacciones que tienen lugar en estos materiales descritas en los apartados 1.3.2. y 1.3.3. Uno de los escasos trabajos que aborda el estudio del comportamiento mecánico de refractarios con grafito a través de parámetros distintos del Módulo de rotura es el realizado por Uchida y col. (134) en el cual se estudia el comportamiento mecánico utilizando el parámetro no lineal del trabajo de fractura (γ_{WOF}) a temperaturas elevadas (500 y 1200°C) de refractarios de Al_2O_3 -SiC-C, pero estos materiales, a estas temperaturas, sufren menor degradación que los refractarios de magnesia-grafito y por tanto los valores no se ven afectados por las modificaciones microestructurales sufridas por el material durante los tratamientos térmicos.

Una manera de solventar este problema para caracterizar el comportamiento mecánico de los materiales de magnesia-grafito es utilizar la aproximación que se ha utilizado, con éxito, para analizar la posible contribución de procesos de fractura no elásticos al comportamiento mecánico de otros materiales refractarios, en particular de los hormigones (130), que ha sido el análisis de la influencia de la velocidad de carga sobre los valores del Módulo de rotura. El posible enmascaramiento del comportamiento mecánico volumétrico del material debido a procesos de cicatrización de grietas por formación de nuevas fases, puede solventarse combinando observaciones microestructurales con el uso de un parámetro como el Módulo de elasticidad (E).

Aparte del problema mecánico hasta ahora considerado, los materiales de MgO-C y MgO-C-Al son inestables a elevada temperatura en cualquier tipo de atmósfera como se

deriva del análisis realizado en los apartados 1.3.2. y 1.3.3. por lo que, es imposible seleccionar una atmósfera inerte para su caracterización a alta temperatura.

La mayoría de los trabajos que existen en la bibliografía que muestran resultados de ensayos del MDR de materiales de magnesia-grafito están realizados por empresas fabricantes o usuarias de material refractario y, en general, la descripción del ensayo es deficiente por lo que, resulta imposible la comparación entre los valores obtenidos por distintos autores. Tanto los resultados mostrados como las conclusiones que de ellos se derivan son en muchos casos contradictorios. Por ejemplo, en distintos trabajos dedicados al estudio de la influencia de diferentes antioxidantes en los valores del MDR de estos refractarios a temperaturas comprendidas entre 800 y 1500°C se concluye que el uso de uno u otro antioxidante es beneficiosos porque mejora las propiedades mecánicas de los refractarios de magnesia-grafito debido a la formación de fases a elevada temperatura. En particular los trabajos de Baker y Shultz (135) y Brant y col. (29) demuestran lo contrario respecto al efecto de diferentes aditivos (Al, Si, Al-Si, Al-Mg) sobre los valores del Módulo de rotura en refractarios de MgO-C. Baker y Shultz observan que el aluminio es el aditivo metálico que dota a los materiales de MgO-C de los valores más bajos del Módulo de rotura de todos los aditivos estudiados, mientras que Brant, observa lo contrario siendo el aluminio el aditivo metálico que dota a los refractarios de MgO-C de los valores más altos del Módulo de rotura. Estas discrepancias entre distintos autores no puede ser analizada debido a que, la descripción de los ensayos es deficiente y no se conoce el método de medida utilizado por cada uno de ellos. Por tanto, surge la necesidad de conocer la metodología seguida durante los ensayos mecánicos para poder comparar resultados entre distintos autores. Se han realizado algunos trabajos comparativos de los valores del MDR en función de las condiciones de ensayo (33-34) en los que, además de las variables clásicas (atmósfera y tiempo de estancia a la máxima temperatura), se considera la velocidad de calentamiento. Este último parámetro puede llegar a multiplicar por 17 el valor del MDR pero, dado que los resultados mostrados por estos autores han sido obtenidos en un horno de inducción, el grafito ha podido sufrir modificaciones no controlables.

1.4.1. Parámetros utilizados para caracterizar el comportamiento mecánico de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al

1.4.1.1. Módulo de elasticidad

El Módulo de elasticidad o Módulo de Young (E) determina la resistencia de un material a la deformación elástica. El Módulo de elasticidad viene definido a través de la ley de Hooke, que se expresa por la siguiente ecuación:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad [1.20]$$

donde σ es la tensión aplicada y ϵ es la deformación que sufre el material.

En materiales multifásicos, como los refractarios de MgO-C, el Módulo de elasticidad viene determinado por los valores de los Módulos de elasticidad de las distintas fases que lo constituyen, su distribución y orientación y la intensidad de los enlaces entre éstas. Se han propuesto un gran número de modelos, tanto analíticos como numéricos, para el cálculo del Módulo de elasticidad de materiales multifásicos en función de la microestructura y de la orientación de las fases respecto a la tensión aplicada (130). Todos los resultados están localizados entre los límites superior e inferior propuestos por Voigt y Reuss (130). Ambos modelos cuantifican el caso simple de un material formado por capas alternas de dos fases. En el modelo de Voigt se analiza el caso en el que la carga aplicada es paralela a la orientación de las fases presentes en el material y se asume que la deformación es igual en cada capa del material. En este caso, el Módulo de elasticidad viene dado por:

$$E = E_1 V_1 + E_2 V_2 + \dots + E_i V_i \quad [1.21]$$

siendo V_i la fracción volumétrica y E_i el Módulo de elasticidad de cada una de las fases.

El segundo modelo (Reuss), considera que la carga aplicada es perpendicular a la orientación de las fases presentes en el material, y se asume que la tensión en cada capa es la misma. El Módulo de elasticidad viene dado por:

$$E = \frac{1}{\frac{V_1}{E_1} + \frac{V_2}{E_2} + \dots + \frac{V_i}{E_i}} \quad [1.22]$$

El comportamiento elástico viene determinado por el nivel de porosidad de los materiales, ya que la porosidad puede considerarse como una fase con Módulo de elasticidad igual a cero. No existe una relación universal entre el Módulo de elasticidad y la porosidad. Se han propuesto distintas relaciones semiempíricas (136-139) en las que se relaciona el Módulo de elasticidad de un material poroso, E , con el Módulo de elasticidad del mismo material completamente denso, E_0 , a través de funciones que dependen de la porosidad total, p , de la forma y/o distribución de los poros y del coeficiente de Poisson. Casi todas estas relaciones pueden agruparse en la forma general (140):

$$E(P) = E_0 \exp(-ap) \quad [1.23]$$

donde a es una constante que viene determinada por el coeficiente de Poisson del material y por la forma y distribución de los poros.

Las propiedades elásticas varían al modificar la temperatura del material. Un incremento de la temperatura tiende a disminuir el Módulo de elasticidad debido al efecto de vibración de los átomos. En el margen elástico, la variación de E con la temperatura es muy pequeña si no se producen transformaciones de fase o reacciones.

En un gran número de materiales cerámicos (Al_2O_3 , MgO , espinelas) se ha encontrado la siguiente relación empírica para la variación del Módulo de elasticidad con la temperatura (141):

$$E_T = E_{25} [1 + \eta_E (T - 25)] \quad [1.24]$$

donde η_E es el coeficiente de temperatura, que depende del material, T es la temperatura en grados centígrados, E_{25} es el Módulo de elasticidad a $25^\circ C$ y E_T es el valor del Módulo de

elasticidad a la temperatura T . En el caso de los materiales de MgO-C-Al, la formación de nuevas fases durante los tratamientos térmicos puede generar cambios significativos en los valores del Módulo de elasticidad.

Existen diferentes métodos para determinar el Módulo de elasticidad que se pueden englobar en dos grandes grupos: métodos estáticos y métodos dinámicos.

Los métodos estáticos consisten en la determinación del Módulo de elasticidad de un material a partir de medidas directas de las deformaciones producidas por tensiones utilizando la relación [1.20]. En esta tesis, este ha sido el método utilizado para la determinación del Módulo de elasticidad a alta temperatura y se analizará en el apartado 4.1.3.3.

El Módulo de elasticidad se puede determinar también mediante métodos dinámicos a partir de la medida de la velocidad del sonido en el material o, a partir de la frecuencia propia de vibración de una pieza del material. En el campo de los refractarios existen normas para la determinación de E a temperatura ambiente en materiales de grafito por métodos dinámicos (ASTM C747-74 y ASTM C769-80). Estos métodos también se pueden utilizar a elevada temperatura pero, normalmente, se requieren equipos especiales y costosos. Los valores de E obtenidos por métodos dinámicos suelen ser superiores a los obtenidos por métodos estáticos. Este hecho está relacionado con el tipo de deformaciones que sufren las probetas ya que estas deformaciones son mayores en el caso de los métodos estáticos.

1.4.1.2. Resistencia a la fractura

La resistencia teórica a la fractura de un material se define como la tensión requerida para romper los enlaces existentes entre dos planos atómicos adyacentes, dividiendo el sistema en dos. En los materiales cerámicos se obtienen valores experimentales de la resistencia a la fractura inferiores a los teóricos debido a la existencia de defectos (impurezas, poros, inclusiones, grietas, ... etc) que actúan como centros de concentración de tensiones y la resistencia a la fractura (σ_F) es la tensión necesaria para propagar estos defectos.

Si la pieza del material está uniformemente cargada, la fractura se origina a partir del defecto más severo, denominado defecto crítico. Si en la pieza no existen grietas macroscópicas, el valor de la resistencia a la fractura viene determinado por el tamaño del componente microestructural más grande.

En los materiales monofásicos, los bordes de grano y la porosidad son zonas de baja energía de fractura por lo que, cuando el tamaño de los poros es menor o mayor que el de los granos, el tamaño de defecto crítico viene dado por el tamaño de grano o el tamaño de poro respectivamente (142). En los materiales multifásicos, una distribución no uniforme de las distintas fases por una mala compactación puede originar poros y grietas a lo largo de las zonas de separación entre las distintas fases así como tensiones residuales, que darán lugar a la formación de microgrietas durante la carga (142). Además el mismo papel que juega el borde de grano en un material monofásico puede ser desempeñado por una fase de baja tenacidad en el caso de un material multifásico. En muchos materiales refractarios convencionales se han encontrado relaciones entre la resistencia a la fractura y la porosidad del mismo tipo que la relación entre el Módulo de elasticidad y la porosidad [1.23] (143).

En los materiales de magnesia-grafito, los componentes microestructurales de mayor tamaño son los de magnesia (apartado 1.2.1.) por lo que, en principio, el tamaño de defecto crítico debería venir dado por el de los granos de MgO de mayor tamaño. Este defecto crítico es intrínsecamente variable por la distribución tan irregular del tamaño de los granos de MgO.

La resistencia a la fractura o tensión máxima de fractura de un material es la tensión para la cual rompe una pieza tensionada de forma uniforme, tal como las piezas sometidas a tensión uniaxial que se utilizan para caracterizar los metales. En este caso, la tensión máxima de fractura es igual a la fuerza aplicada en el momento de la fractura dividida por la sección de la pieza en el punto de la fractura. Este método se utiliza muy poco en el campo de los materiales cerámicos debido a las dificultades que conlleva. Por un lado, aparece el problema de las mordazas utilizadas en el ensayo, ya que deben ser lo suficientemente rígidas como para poder traccionar el material pero, a su vez, no deben oprimir demasiado a la probeta para no romperla por cizalla. Además, es muy importante

centrar las fuerzas solicitantes de forma que no se produzca un momento de flexión superpuesto a las fuerzas de tensión. En el caso de los metales, aunque exista un pequeño momento flector debido a errores de alineación, la probeta puede alcanzar un estado de tensión pura antes de la fractura ya que deforman plásticamente. Sin embargo, en los materiales cerámicos, cualquier error de alineación produce la rotura del material en los puntos de sujeción ya que estos materiales no acomodan tensiones por deformación plástica.

Existen normas de ensayos a tracción a temperatura ambiente para refractarios de grafito (ASTM C565-78 y ASTM C749-73), pero no a alta temperatura ya que esto implicaría el uso de mordazas cerámicas y hornos cerrados e incrementaría exponencialmente la dificultad experimental.

De forma generalizada, la resistencia a la fractura de los materiales refractarios se evalúa indirectamente a partir del Módulo de rotura o resistencia de una pieza prismática sometida a flexión. El método de ensayo más comúnmente utilizado en el campo de los refractarios es el ensayo de Flexión en tres puntos.

Otro parámetro para evaluar σ_F , menos utilizado en el campo de los refractarios pero de uso general en el de los hormigones de construcción, es la tensión de fractura de probetas cilíndricas cargadas diametralmente en el ensayo de Compresión diametral (CD) o Ensayo brasileño.

1.4.2. Determinación del Módulo de rotura y del Módulo de elasticidad

Como ha sido mencionado en el apartado anterior, el método más utilizado para la determinación del Módulo de rotura de los materiales refractarios es el de Flexión en tres puntos de probetas prismáticas (130). La figura 1.6 muestra un esquema de este método que consiste en aplicar una carga central, P , a una probeta prismática apoyada cerca de sus extremos. En este tipo de ensayo, la tensión a lo largo del espesor de la probeta varía linealmente con la distancia al plano medio o neutro de la probeta donde la tensión es cero (figura 1.6). La zona de la probeta situada por debajo del plano neutro está sometida a

tracción, mientras que la zona situada por encima de dicho plano está sometida a compresión. Tanto el momento flector máximo como la tensión máxima se producen a lo largo de la línea central de la cara inferior de la probeta, a partir de la cual dicha tensión disminuye hasta hacerse cero en los puntos de apoyo. Para una probeta prismática rectangular la tensión máxima (σ_F) viene dada por:

$$\sigma_F = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad [1.25]$$

siendo P la carga aplicada, L la distancia interapoyos, b el espesor de la probeta y h la altura de la probeta (figura 1.6). Si los materiales son homogéneos, las probetas rompen por la línea de máxima tensión por lo que los valores del Módulo de rotura están afectados por el estado superficial de las probetas.

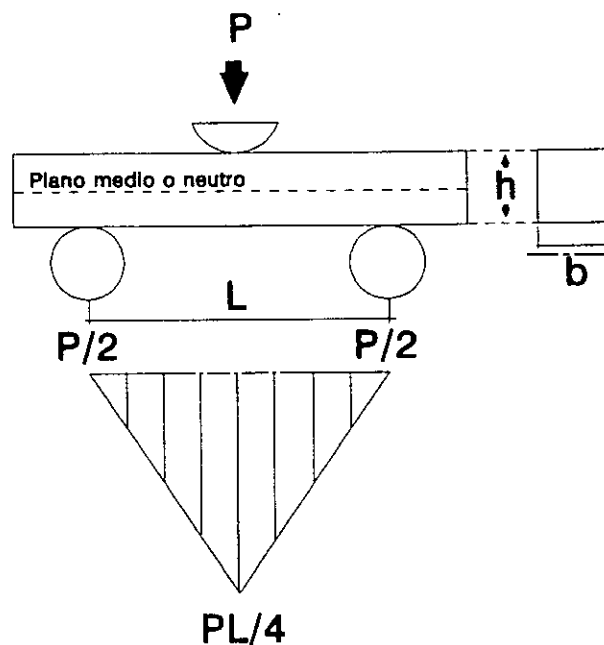


Figura 1.6. Flexión en tres puntos: esquema del ensayo y diagrama de momentos

La deflexión máxima (Y_c) la sufre la probeta a lo largo de la línea central y viene dada por:

$$Y_c = \frac{P \cdot L^3}{48 \cdot E \cdot I} \quad [1.26]$$

siendo E el Módulo de elasticidad e I el segundo momento de inercia respecto el eje neutro:

$$I = \frac{b \cdot h^3}{12} \quad [1.27]$$

A esta deflexión máxima que sufren las probetas se la denomina normalmente flecha.

Existen varias normas para la determinación del Módulo de rotura (MDR) de materiales refractarios que se diferencian en cuanto al tamaño de la probeta, la distancia interapoyos y la velocidad de carga. La norma ASTM C651-70 se refiere a la determinación del MDR de refractarios de grafito a temperatura ambiente. Las normas americanas ASTM C491-72 y ASTM C133-91, la norma internacional ISO 5014 y la recomendación europea PRE 21-78 se refieren a la determinación del MDR a temperatura ambiente de refractarios convencionales. La norma española UNE 61-039-89/1 es la equivalente a la norma internacional ISO 5014.

Las normas más utilizadas para determinar el MDR a elevada temperatura de materiales refractarios convencionales son la recomendación europea PRE/R 18-78, la norma internacional ISO 5013, las normas americanas ASTM C583-80 y ASTM C1099-92 y la norma japonesa JIS R2202. La norma española UNE 61-039-89/2 es la equivalente a la norma ISO 5013. Para materiales refractarios mixtos óxido-no óxido, como son los materiales de magnesia-grafito, no existen todavía métodos normalizados. Únicamente existe una recomendación, utilizada por la Nippon Steel, que es una variante de la norma japonesa JIS R2202.

Todas las normas, recomiendan una velocidad de calentamiento del horno comprendida entre 2 y 10°C/min, preferiblemente entre 4 y 6°C/min, excepto la recomendación japonesa que recomienda introducir las probetas en el horno cuando éste ya ha alcanzado la temperatura de ensayo. Respecto a la velocidad de carga, todas las normas recomiendan utilizar las velocidades de variación de tensión de 0.15 N/mm²·s⁻¹ para materiales refractarios densos conformados y de 0.05 N/mm²·s⁻¹ para materiales refractarios aislantes conformados. La recomendación japonesa indica en la actualidad una velocidad de variación de tensión de 0.15 N/mm²·s⁻¹, habiendo indicado hasta ahora una velocidad de 0.55 N/mm²·s⁻¹. En todas estas normas se recomienda un tamaño de las probetas prismáticas de 150x25x25 mm³ y una distancia interapoyos de 125 mm, excepto la variante de la norma japonesa, que recomienda un tamaño de probeta prismática de 60x20x20 mm³ y una distancia interapoyos de 50 mm.

El tamaño de las probetas puede tener un efecto importante sobre los valores del Módulo de rotura. La ecuación [1.25] utilizada para el cálculo del MDR es válida en el caso de flexión pura de barras prismáticas, hipótesis que se acerca menos a la realidad cuanto mayor sea la sección de las probetas y menor la distancia interapoyos de acuerdo con:

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \cdot \left[1 - \frac{4 \cdot h}{3 \cdot \pi \cdot L} \right] \quad [1.28]$$

A partir de esta ecuación se obtiene una corrección de los valores del MDR del 14.1% para probetas de tamaño 100x20x20 mm³ y del 8.5% para probetas de tamaño 150x25x25 mm³.

1.4.3. Ensayo de Compresión diametral de cilindros

El ensayo de Compresión diametral, también llamado Ensayo brasileño, fue introducido independientemente por Carneiro y Barcellos (144) en Brasil y Akazawa (145) en Japón en 1953. Es un ensayo no normalizado en el campo de los materiales refractarios. Este ensayo está basado en la aplicación de una carga de compresión a lo largo de dos generatrices opuestas de un cilindro, de acuerdo con el esquema de la figura 1.7. En el caso

de carga lineal ideal, la tensión máxima, σ_F , actúa a lo largo del plano diametral del cilindro y viene dada por la ecuación:

$$\sigma_F = \frac{2 \cdot P}{\pi \cdot D \cdot T} \quad [1.29]$$

siendo P la carga aplicada, D el diámetro y T la generatriz del cilindro.

Además de las tensiones de tracción, existen tensiones de compresión que actúan a lo largo del plano diametral, variando desde un mínimo en el centro del cilindro a un máximo justo debajo de los discos de carga (146). La figura 1.8 muestra la distribución de las tensiones de tracción y compresión a lo largo del plano diametral del cilindro. En este tipo de ensayo más de un 80% del plano diametral de la probeta está sometida a tracción pura. Frecuentemente, la fractura en materiales cerámicos ocurre en las zonas en contacto con los platos de carga debido a que la solución analítica descrita anteriormente [1.29] no se cumple. Sin embargo un estudio tridimensional (147) realizado mediante análisis por elementos finitos, demuestra que para materiales de bajo Módulo de elasticidad, como los materiales refractarios de MgO-C y MgO-C-Al (10-15 GN/m² a temperatura ambiente) (79), la solución analítica [1.29] es válida ya que la distribución de tensiones es más homogénea cuanto mayor es la deformación del material.

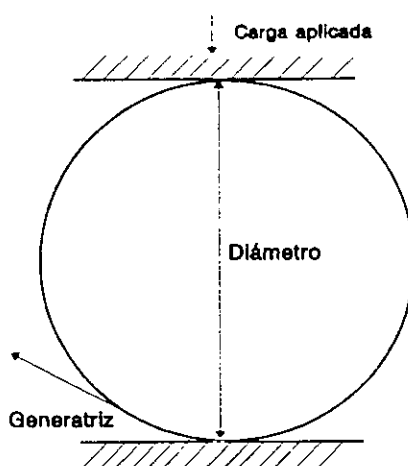


Figura 1.7. Esquema del ensayo de Compresión diametral

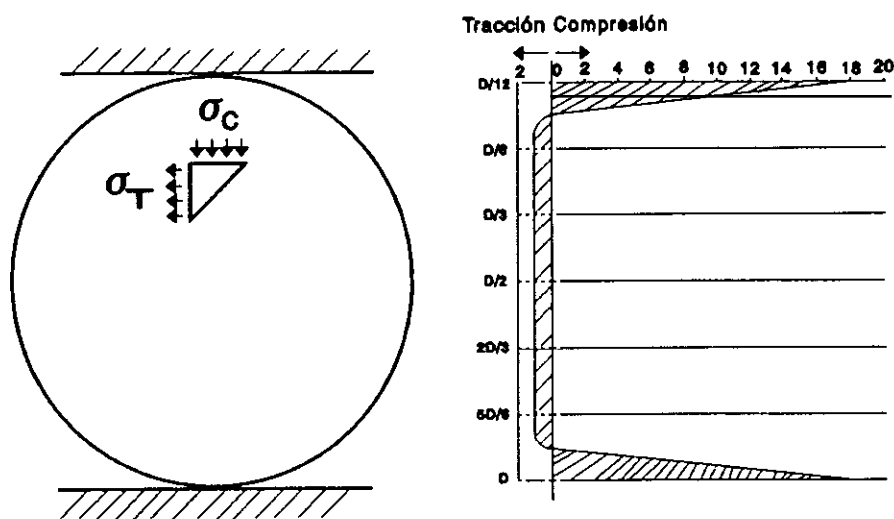


Figura 1.8. Distribución de las tensiones de tracción (σ_T) y compresión (σ_C) a lo largo del plano diametral del cilindro

Para obtener la máxima tensión a lo largo de todo el plano diametral de la probeta, las fuerzas de compresión existentes en la superficie de las probetas en contacto con los discos de carga deben reducirse al máximo (148). Para reducir al máximo las fuerzas de compresión se suele utilizar una almohadilla estrecha entre la probeta y los discos de carga para evitar la. Esta almohadilla reduce el área de contacto entre el cilindro y los discos de carga, elimina irregularidades de la superficie del cilindro y permite una distribución uniforme de la carga aplicada a lo largo del plano diametral del cilindro.

Este ensayo es muy conveniente para determinar la resistencia mecánica de materiales frágiles ya que la probeta es fácil de preparar, el efecto del estado superficial de la probeta (defectos superficiales) es minimizado debido a que se ensaya el plano diametral de la probeta y se ensaya un volumen representativo del material. Este hecho es de especial importancia cuando se ensayan materiales con tamaño de grano grueso como es el caso de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al. Este ensayo también es adecuado para investigar el efecto de la orientación de las láminas de grafito ya que las fuerzas de tracción abarcan todo un plano de la probeta. Existe un trabajo en el que se ha empleado este método con éxito para caracterizar los materiales de MgO-C (149).

1.4.4. Influencia de la composición y de las características de las materias primas sobre el comportamiento mecánico de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al

El comportamiento termomecánico de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al viene determinado por el comportamiento termoquímico de dichos materiales. Todos los factores que pueden afectar al comportamiento termodinámico, discutidas en el apartado 1.3.4., van a influir en el comportamiento termomecánico de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al. Un contenido elevado en impurezas favorece la cinética de las reacciones que tienen lugar en los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al (apartado 1.3.4.) por tanto, la degradación del material aumenta y esto da lugar a una disminución en los valores de resistencia mecánica.

Tanto en los refractarios oxídicos como en los no oxídicos es posible seleccionar una atmósfera inerte respecto al material para realizar el ensayo del Módulo de rotura en caliente. El carácter mixto óxido-no óxido de los materiales de magnesia-grafito hace esta selección imposible por lo que, los valores del MDR obtenidos podrían ser función de las siguientes variables: tamaño de las probetas, tratamiento térmico y atmósfera de ensayo. Para este tipo de materiales, la única vía es fijar unas condiciones de ensayo en las que la degradación del material sea mínima y, fundamentalmente, controlable. En la actualidad, el ensayo del MDR se realiza bajo diferentes condiciones atmosféricas:

- Ensayos bajo flujo de gas inerte, neutro o reductor (33-34, 36, 60, 71, 150-153).
- Ensayos bajo flujo de O_2 o en aire (33-34, 71, 150) y
- Ensayos bajo flujo de O_2 o en aire con encapsulado (150, 154).

La mayor parte de los trabajos en los que se determinan o mencionan valores del MDR de materiales de magnesia-grafito están encaminados al estudio de la dependencia de este parámetro con propiedades de los materiales como la composición y las características de las materias primas. La mayoría de los valores del MDR están comprendidos entre 5 y 12 MN/m², pero los resultados son muy dispares porque en general, no aparece una descripción del método de medida utilizado para la determinación del MDR por lo que no es posible comparar los distintos resultados.

1.4.4.1. Magnesia

La mayoría de los trabajos estudian el efecto del tipo y contenido de impurezas en los granos de MgO sinterizada sobre el MDR, relacionándolo con la degradación que sufren las probetas ensayadas debido a las diferentes reacciones que tienen lugar en los refractarios de MgO-C (apartado 1.3.4.) (71, 124, 154, 155-156). El contenido en impurezas afecta al comportamiento termoquímico (apartado 1.3.4.) y como se ha mencionado al principio de este apartado, el comportamiento termomecánico viene determinado por el comportamiento termoquímico de los materiales. La descripción del método de medida y de las condiciones de ensayo en los trabajos es deficiente, sólo se indica el tipo de gas, no indicando el flujo utilizado y las P_{O_2} que pueden existir en la atmósfera del horno, por lo que es difícil comparar los resultados obtenidos por diferentes autores. Con respecto a las impurezas de los granos de MgO, en general se asume que un contenido elevado en Al_2O_3 conduce a la formación de compuestos de bajo punto de fusión sobre todo si la relación CaO/SiO_2 es elevada, lo mismo ocurre con un contenido alto en B_2O_3 , pero además este último provoca cambios estructurales en cuanto al tamaño y la unión de los cristales de MgO lo que conduce a una disminución en los valores de resistencia mecánica (124).

A su vez, se pueden encontrar trabajos en la bibliografía que centran su estudio en el tamaño de cristal de la MgO (28, 31, 157) y en el tipo de MgO empleada (sinterizada, electrofundida) (31, 71). En general, el uso de MgO sinterizada de gran tamaño de cristal ($\sim 150 \mu m$) (28, 31) y la sustitución de parte de la MgO sinterizada por MgO electrofundida (71) producen mejoras en la resistencia mecánica de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al.

Brezny y Peretz (71) estudian el comportamiento mecánico a temperatura ambiente y a alta temperatura (1200 y 1400°C) en atmósfera de N_2 o aire sobre probetas de refractarios de MgO (90% en masa)-C (10% en masa) en función del tipo de MgO (sinterizada o electrofundida) utilizada, del contenido en impurezas y del tamaño de grano de la MgO. Estos autores concluyen que, además de la utilización de MgO sinterizada de alta pureza, la adición de MgO electrofundida reemplazando a la MgO sinterizada en el mismo porcentaje y con igual tamaño de cristal, incrementa los valores del MDR a temperatura ambiente y a alta temperatura. Este trabajo es típico de la Escuela americana que demuestra

que con el empleo de materias primas de elevada pureza se obtiene un excelente comportamiento termomecánico de los refractarios de MgO-C debido, principalmente, a que se retardan las reacciones de degradación del material.

1.4.4.2. Grafito

El contenido en grafito, así como la pureza del mismo afectan al comportamiento termomecánico de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al, al igual que sucedía con su comportamiento termoquímico, porque ambos fenómenos están íntimamente relacionados. Si bien, en general, todos los autores coinciden en que un contenido en grafito menor y la utilización de grafito de alta pureza incrementan los valores del MDR en materiales de MgO-C y MgO-C-Al (26, 28, 35, 41, 151, 155-156, 158), la descripción del método y de las condiciones de ensayo es deficiente y no se pueden comparar los resultados. Con respecto al contenido en impurezas ocurre lo mismo que se comentó para el caso de los granos de MgO, un contenido mínimo de impurezas en el grafito reduce la cinética de las reacciones y por tanto se retarda la degradación que pueda sufrir el material.

Con respecto a las impurezas del grafito, se ha comprobado que los dos constituyentes principales: la sílice (SiO_2) y el óxido de hierro III (Fe_2O_3) pueden ser reducidos a temperaturas bajas ($\sim 1220^\circ\text{C}$) (159) y afectan en los valores de la resistencia mecánica de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al.

1.4.4.3. Ligantes orgánicos

En lo que respecta al efecto de los aglomerantes en relación a las propiedades mecánicas, la mayoría de los trabajos se centra en el comportamiento mecánico del refractario en función del aglomerante añadido (breas o resinas) (41, 82-83, 160). Kawakami y col. (83) estudian el comportamiento mecánico de refractarios de Al_2O_3 (80% masa)-C (10% masa)-otros materiales 80% masa) bajo flujo de gas inerte a las temperaturas de 1000-1200 y 1450°C observando en representaciones tensión-deformación que los materiales

aglomerados con resinas fenólicas presentan un comportamiento lineal a temperaturas mayores a 1000°C, mientras que los materiales aglomerados con breas presentan deformación plástica en todo el rango de temperaturas estudiado.

1.4.4.4. Aluminio

Los trabajos que estudian el efecto del aluminio metal sobre el comportamiento mecánico de los refractarios de magnesia-grafito se centran en el estudio del porcentaje en masa a añadir y del tamaño que debe poseer el aluminio (28-29, 35, 60, 70, 88, 92, 113, 117-119, 128, 156, 161-165). En general, se suele introducir un contenido de aditivo metálico del orden del 3-5 % en masa, pero no está claro qué contenido en aditivo metálico da lugar a un aumento mayor de los valores del MDR (161), ya que como se dijo al principio del apartado 1.4.4. la descripción del método de medida es deficiente y no se pueden comparar los resultados. Está claro que un exceso en el contenido en Al metal añadido (>10%) a los refractarios de magnesia-grafito disminuye los valores del MDR (70, 165). Esto se debe, según argumenta Dezhí y col. (113), al deterioro de la matriz como resultado de un exceso de huecos por la evaporación del Al metal que da lugar a una disminución en la densidad, y por tanto en la resistencia a la fractura. En general, se asume que el incremento en los valores del MDR en refractarios de MgO-C-Al se debe a la formación de nuevas fases en el material. Sin embargo no existen estudios sistemáticos en los que se describan las condiciones de medida del ensayo por lo que es difícil correlacionar los resultados y deducir si la formación de las nuevas fases a elevada temperatura dan o no lugar a un aumento de los valores del MDR.

En cuanto al tamaño de grano del Al metal se ha observado experimentalmente en probetas con igual porcentaje en masa de magnesita, grafito y aluminio, variando únicamente el tamaño de grano de Al metal, que un tamaño de grano pequeño (< 40 μm) aumenta los valores de resistencia mecánica (88, 117-118).

En general, se asume que la distribución del aluminio en la matriz debe ser homogénea y que además, el número de contactos con el resto de los constituyentes del

material deben ser los máximos posibles para producir un incremento en los valores del MDR. Sin embargo, no existen trabajos de investigación experimentales que estudien el efecto de la distribución del aluminio y los contactos que pueden existir en los materiales de MgO-C-Al.

1.5. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO DE TESIS

A lo largo de lo expuesto en este capítulo ha quedado clara la disparidad de resultados existentes sobre el comportamiento mecánico de los materiales de magnesia-grafito. En parte, esta disparidad puede ser debida a la falta de métodos sistemáticos para su caracterización. A la hora de plantear estos métodos es preciso tener en cuenta la inevitabilidad de la interacción entre los materiales y el ambiente en el que son caracterizados. Solamente a partir de un control estricto de las condiciones de medida y su efecto sobre los materiales será posible establecer las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades mecánicas precisas para la optimización de su comportamiento mecánico.

En primer lugar, es preciso contar con técnicas específicas de caracterización mineralógica, analítica y microestructural que permitan establecer las relaciones básicas procesamiento-microestructura-modificaciones microestructurales, con ayuda de las herramientas proporcionadas por el estudio teórico de la termoquímica de los materiales de magnesia-grafito. En particular, es preciso contar con procedimientos para caracterizar tanto la naturaleza como la morfología y la distribución de las nuevas fases formadas en estos materiales. En el capítulo 2 de esta memoria de tesis se describe la puesta a punto de estas técnicas y su aplicación a la caracterización de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al estudiados.

La caracterización mecánica de los materiales refractarios se realiza en base a parámetros (MDR y , en menor medida, E) cuyo significado se limita al campo de los materiales isótropos y homogéneos. En los materiales de MgO-C y MgO-C-Al existe una fase fuertemente anisótropa como es el grafito, y sus procesos de fabricación implican el prensado uniaxial, altamente direccional. En el capítulo 3 de esta memoria de tesis se realiza una

y el efecto sobre los valores del Módulo de rotura de la capa densa de MgO con objeto de dilucidar los procesos que tienen lugar durante la fractura de estos materiales.

Como conclusión a la serie de estudios realizados (capítulos 1-6), en el capítulo 6 se propone un método para caracterizar el comportamiento mecánico en caliente de los materiales refractarios conformados de magnesia-grafito. Las condiciones de medida establecidas aseguran modificaciones microestructurales de las probetas previas al ensayo mecánico mínimas y, fundamentalmente, controlables.

Una vez establecido el método de caracterización mecánica en caliente de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al se establecen, a lo largo de los capítulos 7 y 8, las relaciones entre los valores del Módulo de rotura y del Módulo de elasticidad con la temperatura y el contenido de las fases mayoritarias.

En el capítulo 7 se estudia la influencia de la temperatura en el comportamiento mecánico de los materiales refractarios conformados de MgO-C, sin aditivo metálico, con distintas materias primas, distinto contenido en impurezas y diferentes características microestructurales.

En el capítulo 8 se estudia la influencia de la temperatura en el comportamiento mecánico de los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al con distinto contenido en cuanto a los componentes mayoritarios (magnesia y grafito) y que contienen aluminio metal en proporciones variables (2-5% en masa). Asimismo se estudia la influencia del contenido en grafito y en aluminio en el comportamiento mecánico de estos materiales a distintas temperaturas de ensayo.

primera aproximación a las variables experimentales que pueden influir en el comportamiento mecánico de materiales refractarios conformados de magnesia-grafito. Para ello se analiza el efecto de la posible orientación de las láminas de grafito durante la fabricación. También en este capítulo se delimita el margen de temperaturas de interés en función de las nuevas fases formadas en los materiales durante los tratamientos. Como tercera variable general se ha considerado el tiempo con objeto de fijar los tiempos de permanencia a las temperaturas de ensayo, previos a los ensayos mecánicos, necesarios para lograr microestructuras estables en el margen de tiempo requerido para los ensayos. Asimismo, se ha estudiado la posibilidad de interacciones entre estas variables.

En el capítulo 4 se describe la puesta a punto del método de caracterización mecánica en caliente. En este capítulo se resumen las características de la máquina de ensayos utilizada para los ensayos a flexión y se detalla el calibrado de los distintos componentes de medida. Asimismo, se describen los ensayos realizados para examinar la variabilidad experimental ligada a la determinación del Módulo de rotura en caliente de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al con el equipo disponible. Este estudio estuvo encaminado a diferenciar la variabilidad en los resultados obtenidos que era intrínseca de los materiales, derivada de la distribución de tamaños de los defectos, que en estos materiales debería venir dado por el de los granos de MgO de mayor tamaño (apartado 1.4.1.2.), de la variabilidad experimental.

En el capítulo 5 se realiza un estudio de la influencia de las condiciones de medida sobre el comportamiento mecánico de materiales refractarios conformados de magnesia-grafito a la temperatura de 1450°C. Las variables experimentales analizadas fueron la atmósfera existente en el horno durante los ensayos y las dos combinaciones tamaño probeta-distancia interapoyos (150x25x25 mm³-125 mm y 100x20x20 mm³-60 mm) en cuanto al método de ensayo mecánico. Es preciso señalar que, en principio, el efecto de las condiciones del ensayo mecánico, en particular del tamaño de las probetas, podía no ser independiente de la atmósfera a temperatura de tratamiento.

En el capítulo 6 se estudia la influencia de la velocidad de carga en el comportamiento mecánico de materiales refractarios conformados de magnesia-grafito a elevada temperatura

CAPÍTULO 2.

**CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, ANALÍTICA Y
MICROESTRUCTURAL DE REFRACTARIOS DE
MAGNESIA-GRAFITO**

2.1. PUESTA A PUNTO DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, ANALÍTICA Y MICROESTRUCTURAL

En la mayoría de los trabajos publicados sobre refractarios de MgO-C y de MgO-C-Al se establecen correlaciones entre la composición química y/o mineralógica, fundamentalmente la proporción de aditivo metálico o grafito, y el comportamiento mecánico a alta temperatura. Sin embargo, el comportamiento bajo carga de los materiales cerámicos en general y de los refractarios con grafito en particular puede depender de un gran número de factores, macro y microestructurales, revisados en el capítulo 1.

A lo largo de este estudio se han caracterizado materiales comerciales y materiales preparados en plantas de fabricación de refractarios con control de las materias primas y variaciones en las proporciones de grafito y aluminio. Todos los materiales estudiados han sido fabricados mediante prensado uniaxial de mezclas de grafito, magnesia y resina con o sin adiciones de aluminio metálico. Las características que los diferencian son el tipo de materias primas, la proporción de los distintos componentes y la efectividad del proceso de fabricación. Todas estas variables quedan plasmadas en el material conformado el cual está caracterizado por su composición química, su composición mineralógica y el tamaño, distribución y orientación de las distintas fases. En particular, el tamaño de los granos de magnesia, la posible orientación de las láminas de grafito y la porosidad son factores a considerar en cuanto al comportamiento durante la fractura de estos materiales, como ya se mencionó en el apartado 1.4. Por otra parte, la porosidad inicial y la posible orientación de las láminas de grafito pueden ser factores determinantes de la permeabilidad del material y, en consecuencia, del grado de reacción de éstos a alta temperatura. Con objeto de establecer los factores que influyen en el comportamiento mecánico de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al a alta temperatura es preciso determinar la evolución que ha sufrido la porosidad así como las nuevas fases formadas y su localización en los materiales durante el tratamiento térmico correspondiente al ensayo.

Por lo tanto, ha sido precisa la caracterización previa al ensayo de los materiales estudiados a tres niveles: analítico, mineralógico y microestructural. Los materiales ensayados se han caracterizado a nivel mineralógico y microestructural.

La caracterización analítica, mineralógica y microestructural de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al presenta la problemática clásica de toda caracterización de materiales refractarios: inhomogeneidad en una misma pieza y variabilidad de una pieza a otra, fabricadas ambas en las mismas condiciones. Este problema ha sido solventado realizando un adecuado muestreo. Por otra parte, no existen métodos estandarizados para la caracterización analítica, mineralógica y microestructural de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al por lo que, ha sido preciso poner a punto los métodos adecuados a partir del uso simultáneo de diferentes técnicas experimentales.

A la hora de empezar esta investigación, de los materiales estudiados se conocían únicamente las especificaciones del fabricante: los contenidos de MgO (sinterizada y electrofundida), grafito y aluminio y el tipo de aglomerante (resinas). Asimismo, estaban identificados los materiales preparados a partir de las mismas materias primas -MgO y C- aunque no se tenía información sobre las mismas. En base a estas especificaciones, a los materiales se les asignó una nomenclatura (tabla 2.1) en función del tipo y porcentaje en masa de MgO, el tipo y porcentaje en masa de grafito y el porcentaje en masa de aluminio.

La puesta a punto de los diferentes métodos de caracterización se ha realizado utilizando dos materiales comerciales: uno de MgO-C, denominado A-84-A-16-0 y uno de MgO-C-Al, denominado B-85-B-15-2.5. Estos materiales corresponden a dos calidades utilizadas actualmente en España como revestimiento refractario, el de MgO-C en las zonas de escoria e impacto de las cucharas de acero y el de MgO-C-Al en zonas de responsabilidad del convertidor, como zonas de escoria o impacto. Una vez demostrada la validez de los métodos de caracterización, se han caracterizado el resto de los materiales estudiados.

Tabla 2.I. Nomenclatura utilizada para los materiales de MgO-C y MgO-C-Al estudiados en este trabajo

Nomenclatura	Tipo de MgO	Porcentaje en masa de MgO (sinterizada + electrofundida)	Tipo de grafito	Porcentaje en masa de grafito	Porcentaje en masa de aluminio
A-84-A-16-0	A	84 (100 % sinterizada)	A	16	0
B-85-B-15-2.5	B	85 (100% sinterizada)	B	15	2.5
C-88-C-12-2.5	C	88 (100% sinterizada)	C	12	2.5
C-88-C-12-5	C	88 (100% sinterizada)	C	12	5
D-90-D-10-2.5	D	90 (100% sinterizada)	D	10	2.5
D-85-D-15-2.5	D	85 (100% sinterizada)	D	15	2.5
E-85-E-15-0	E	85 (100% sinterizada)	E	15	0
E-85-E-15-2.5	E	85 (100% sinterizada)	E	15	2.5
E-85-E-15-5	E	85 (100% sinterizada)	E	15	5
E-93-E-7-5	E	93 (100% sinterizada)	E	7	5
F-88-E-12-5	F	88 (100% sinterizada)	E	12	5
G-88-E-12-5	G	88 (75% sinterizada + 25 % electrofundida)	E	12	5

2.1.1. Selección de muestras

Con objeto de lograr una caracterización global de los materiales, se tomaron muestras de distintas zonas de todas las piezas refractarias recibidas. La forma de esta toma de muestras para las distintas caracterizaciones en las que se utilizaron bloques de material (densidad, microestructura) se indican en cada apartado.

Para las caracterizaciones en las que se utilizaron polvos del material, se realizó una mezcla tomando 6 muestras de distintas zonas de cada ladrillo refractario (4 interiores y 2 cercanas a la superficie) de cada uno de los materiales estudiados. Todas las muestras tomadas fueron molidas en un mortero de Wolframio y mezcladas y las porciones de polvo precisas para las distintas caracterizaciones fueron extraídas de esta mezcla conjunta.

Los valores que se indican a lo largo de toda la tesis de los distintos parámetros determinados corresponden al valor medio de los resultados obtenidos en cada caso y la variabilidad indicada es la desviación estándar de éstos.

2.1.2. Determinación de la densidad y análisis mineralógico

La densidad volumétrica de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al se determinó por el método de Arquímedes, utilizando una balanza de precisión Mettler H10, con un error de ± 0.01 g. Se utilizó mercurio como fluido para evitar la hidratación de la magnesia. Para cada ladrillo refractario se tomaron 8 muestras de $20 \times 20 \times 20$ mm³ de diferentes zonas (4 cercanas a la superficie y 4 interiores).

El análisis cualitativo de las fases presentes se realizó mediante difracción de Rayos X (DRX) de porciones molidas de los materiales iniciales y de los tratados térmicamente. Para los materiales tratados térmicamente se diferenciaron las zonas cercanas a la superficie y el interior de las probetas. El equipo utilizado fue un difractómetro Siemens modelo D5000, con un generador KRISTALLOFLEX 710 y un portamuestras rotatorio (30 rpm). Las condiciones de trabajo empleadas fueron, 50 KV y 30 mA. La radiación utilizada fue la

$K_{\alpha 1}$ del Cu ($\lambda=0.15405$ nm) con filtro de Ni. La velocidad de barrido fue de $2^\circ/\text{min}$ y el tiempo de conteo de 1.5 s para ángulos 2θ entre 20° y 80° .

En la figura 2.1 se muestran ejemplos característicos de difractogramas de los materiales de MgO-C (figura 2.1.a) y MgO-C-Al (figura 2.1.b) sin tratar. Los picos característicos de los componentes mayoritarios se han indexado utilizando las fichas ASTM 4-0829, 23-0064 y 4-0787 para identificar la magnesia, el grafito y el aluminio respectivamente. La única diferencia existente entre ambos difractogramas es la presencia de los picos correspondientes al aluminio metal en el difractograma del material con aluminio (figura 2.1.b).

En la figura 2.2 se muestran los difractogramas tanto del interior (figura 2.2.a) como de la superficie (figura 2.2.b) de probetas del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) tratado a diferentes temperaturas donde se observan, además de los picos característicos de la MgO, el grafito y el aluminio, observados en el material sin tratar, picos adicionales. Estos picos han sido indexados utilizando las fichas ASTM correspondientes a las nuevas fases que podían haberse formado durante los tratamientos térmicos (apartado 1.3.3.): el carburo de aluminio (Al_4C_3 , ASTM 35-0799), la espinela de magnesio y aluminio (MgAl_2O_4 , ASTM 21-1152) y el óxido de aluminio (Al_2O_3 , ASTM 10-0173). Como se observa en estos difractogramas, no aparece Al_2O_3 ni en el interior ni en la superficie de las probetas tratadas a ninguna de las temperaturas de ensayo. Como fases adicionales, en el interior se observan Al_4C_3 a 1000 y 1200°C y MgAl_2O_4 a 1200 y 1450°C y, en la superficie, MgAl_2O_4 en las probetas tratadas a las tres temperaturas de ensayo.

En el material de MgO-C (A-84-A-16-0) tratado térmicamente no se observó la formación de nuevas fases ni en el interior ni en la superficie de las probetas.

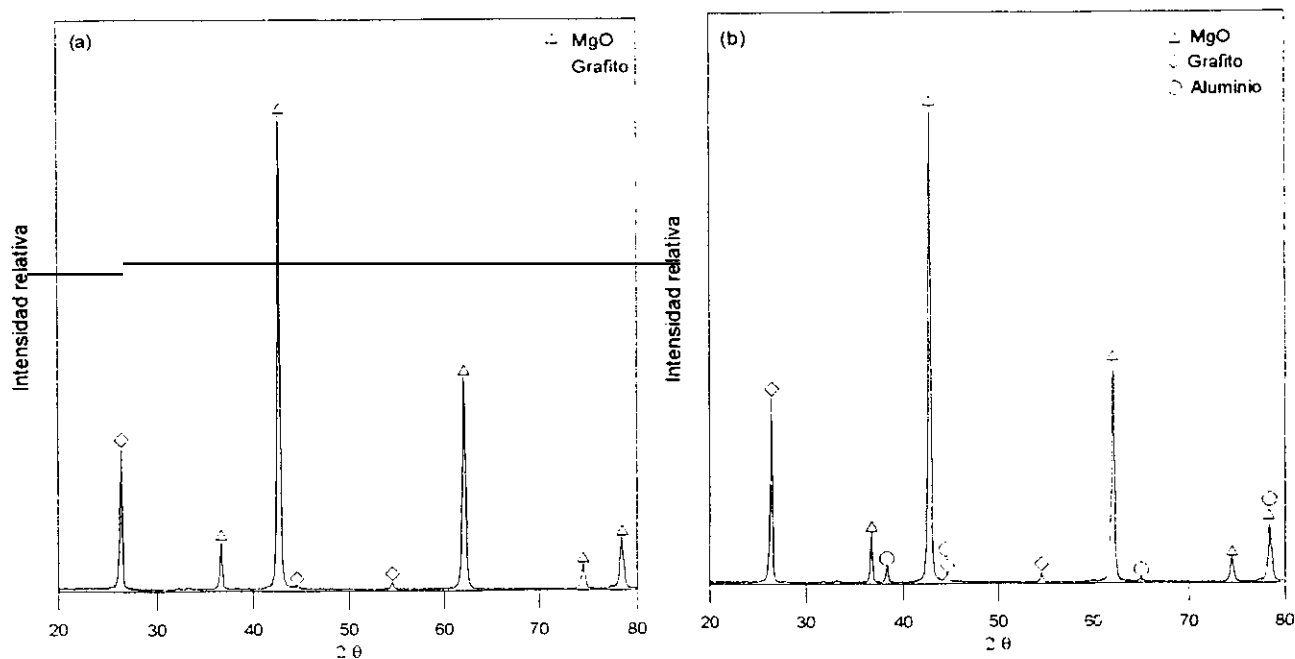


Figura 2.1. Difractogramas de Rayos X característicos de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al sin tratar.

(a) MgO-C (A-84-A-16-0) (b) MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5)

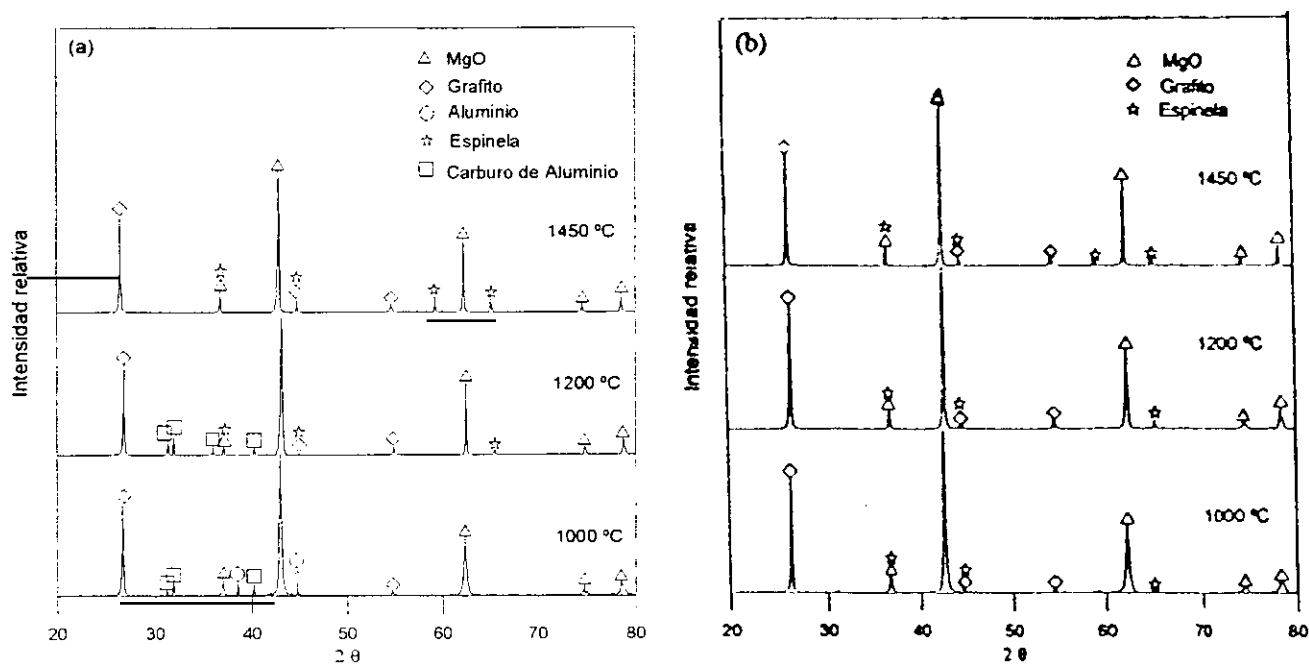


Figura 2.2. Difractogramas de Rayos X del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) tratado térmicamente a las temperaturas indicadas.

(a) Interior de la probeta, (b) superficie de la probeta

2.1.3. Caracterización analítica

El problema fundamental que presenta la caracterización analítica de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al es el análisis cuantitativo del grafito y del carbón residual o secundario procedente de la pirólisis de las resinas (apartado 1.2.3.). No existen métodos normalizados para este análisis y la recomendación existente consiste en tratar las muestras en aire a la temperatura de 1000°C durante 3 horas para eliminar todo el carbón y determinar la cantidad total de carbón (residual + grafito) a partir de la diferencia de masa entre la muestra inicial y la muestra tratada (154). Este método conlleva un error ya que, proporciona como resultado el valor global de las pérdidas de masa correspondientes a la eliminación de los volátiles de las resinas, la oxidación del carbón residual procedente de éstas y la oxidación del grafito. Por otra parte, habría que tener en cuenta las variaciones de masa derivadas de la posible oxidación del Al.

Con objeto de diferenciar las variaciones de masa correspondientes a los distintos procesos se han utilizado los análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG) y los resultados han sido correlacionados con las observaciones de DRX. Los resultados obtenidos mediante ATG han sido comparados con los correspondientes a los tratamientos en aire de acuerdo con la recomendación arriba mencionada.

Una vez eliminado el carbón residual de las resinas y el grafito, la caracterización analítica del resto del material se ha realizado utilizando las técnicas convencionales de análisis químico de materiales refractarios oxídicos (Fotometría de llama) y la técnica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).

2.1.3.1. Determinación de la pérdida de peso por eliminación de volátiles y del contenido en carbón

Las técnicas empleadas para determinar la pérdida de peso por eliminación de volátiles y del contenido en carbón han sido el análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis termogravimétrico (ATG). Estas técnicas, registran las diferencias de temperatura (ATD)

entre la muestra objeto de estudio y un material de referencia, generalmente α -alúmina, cuando ambas muestras se someten a idénticos regímenes de temperatura en un horno calentado a velocidad controlada, así como la variación en el peso de la muestra (ATG).

Se realizaron ATD-TG de los polvos de partida utilizando un termoanalizador simultáneo NETZSCH STA 409 con controlador de temperatura NETZSCH TASC 414/2 en el que el proceso de calentamiento y pesada está controlado por ordenador. El material de referencia es alúmina y los crisoles de trabajo y de referencia son de platino. La cantidad de polvo utilizada, osciló entre los 200-400 mg. Los tratamientos se realizaron en aire en un rango de temperatura de 30 a 1000°C. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min, y la temperatura se mantuvo constante durante 2 horas a 350 y a 1000°C.

Todas las gráficas de los ATD, tanto de los materiales utilizados para la puesta a punto como del resto de los materiales estudiados, presentaron 4 picos exotérmicos, como los mostrados en la figura 2.3 y las de los materiales que contienen aluminio, mostraron un pico adicional endotérmico alrededor de 645-658°C que fue identificado como el correspondiente al punto de fusión del Al metal (659.7°C) (166) (figura 2.3.b). Las temperaturas a las cuales ocurren cada uno de los cambios energéticos correspondientes a los primeros 4 picos no están definidas, variando de un material a otro. Además, dichos cambios energéticos tienen lugar con pérdida de peso del material como se observa en el ATG correspondiente (figura 2.3).

La figura 2.4 muestra los difractogramas de Rayos X de los polvos tratados de los materiales de MgO-C (A-84-A-16-0) y MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) utilizados en los ensayos del ATD-TG. En el material de MgO-C, el difractograma (figura 2.4.a) muestra únicamente los picos de la MgO, no apareciendo los picos correspondientes al grafito, comprobándose por tanto que todo el carbón se ha eliminado y que no se han formado nuevas fases que puedan originar variaciones de peso. La variación de peso total obtenida mediante la técnica del ATG para este material de MgO-C corresponde a la pérdida de peso por la eliminación de los compuestos volátiles durante la pirólisis de las resinas más la oxidación del carbón residual y del grafito. Si a este valor de la pérdida de peso total se le resta el valor correspondiente de la pérdida de peso debida a los compuestos volátiles se obtiene el

porcentaje en masa de carbón total ($C_{\text{residual}} + \text{grafito}$) en el material. No se puede diferenciar el porcentaje de carbón residual del porcentaje de grafito debido a que es posible que se haya iniciado la oxidación parcial del grafito a $T < 600^{\circ}\text{C}$, de acuerdo con los datos bibliográficos aportados por E. Criado y col. (75).

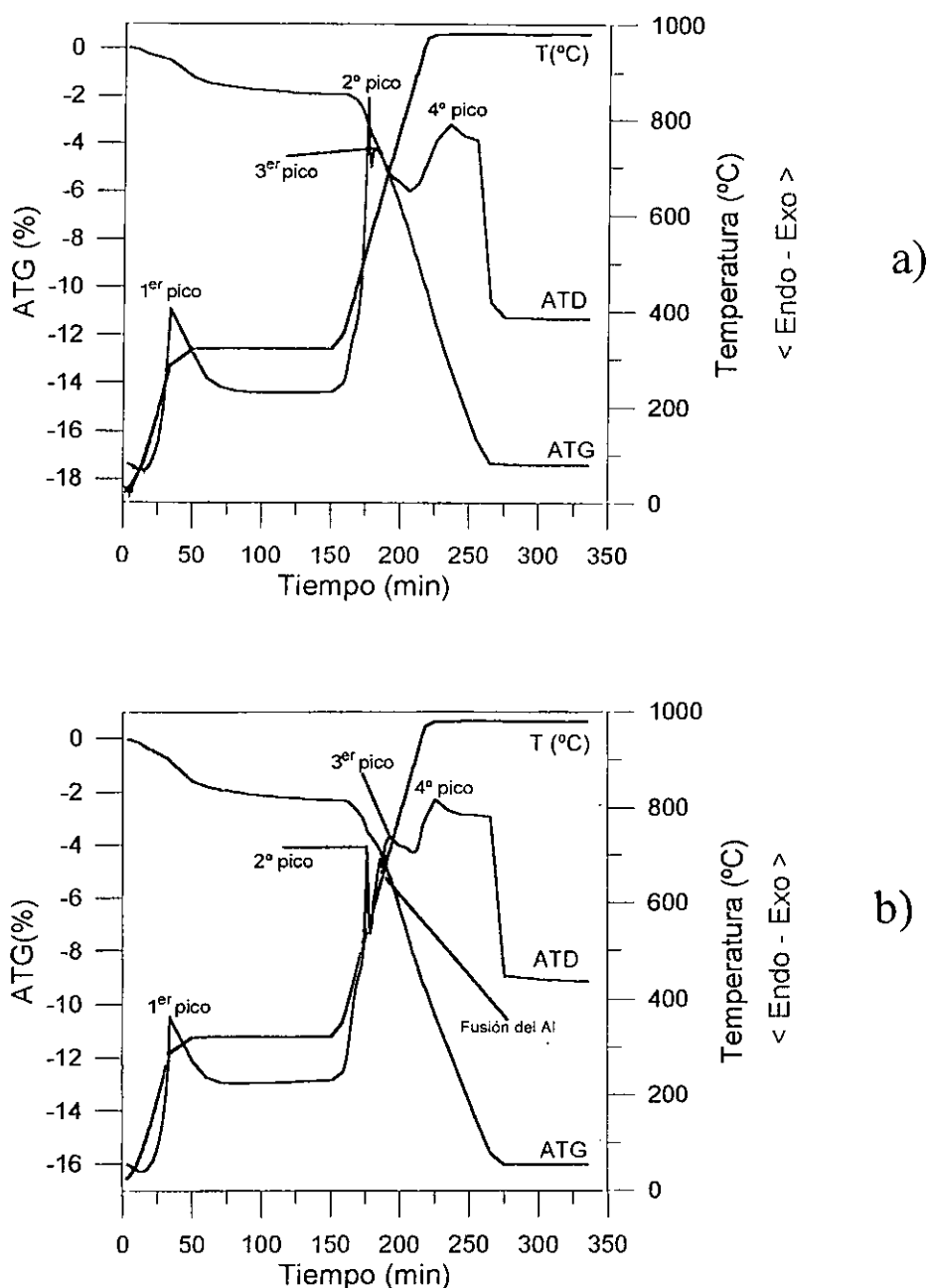


Figura 2.3. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG) de polvos de los materiales comerciales.

a) Material de MgO-C (A-84-A-16-0), b) material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5)

El difractograma del material de MgO-C-Al (figura 2.4.b) muestra los picos de la MgO, del aluminio y de la Al_2O_3 , no apareciendo los picos característicos del grafito, comprobándose, al igual que para el material de MgO-C, que todo el carbón se ha oxidado. La variación de peso total obtenida mediante la técnica del ATG corresponde por un lado a la pérdida de peso debida a la eliminación de los compuestos volátiles más la oxidación del carbón residual y por otro, al aumento de peso debido a la oxidación del Al para dar Al_2O_3 . Por tanto no es posible deducir directamente el porcentaje en peso de carbón total ($C_{residual} + \text{grafito}$) como ocurría con el material sin antioxidante.

En paralelo a los análisis térmico diferencial y termogravimétrico se realizaron ensayos de oxidación en aire de muestras de 1 g de polvo de los materiales comerciales (A-84-A-16-0 y B-85-B-15-2.5) en un horno eléctrico a las temperaturas de 350, 1000 y 1100°C manteniendo constantes dichas temperaturas durante 3 horas y se determinó la pérdida de peso después de los tratamientos térmicos.

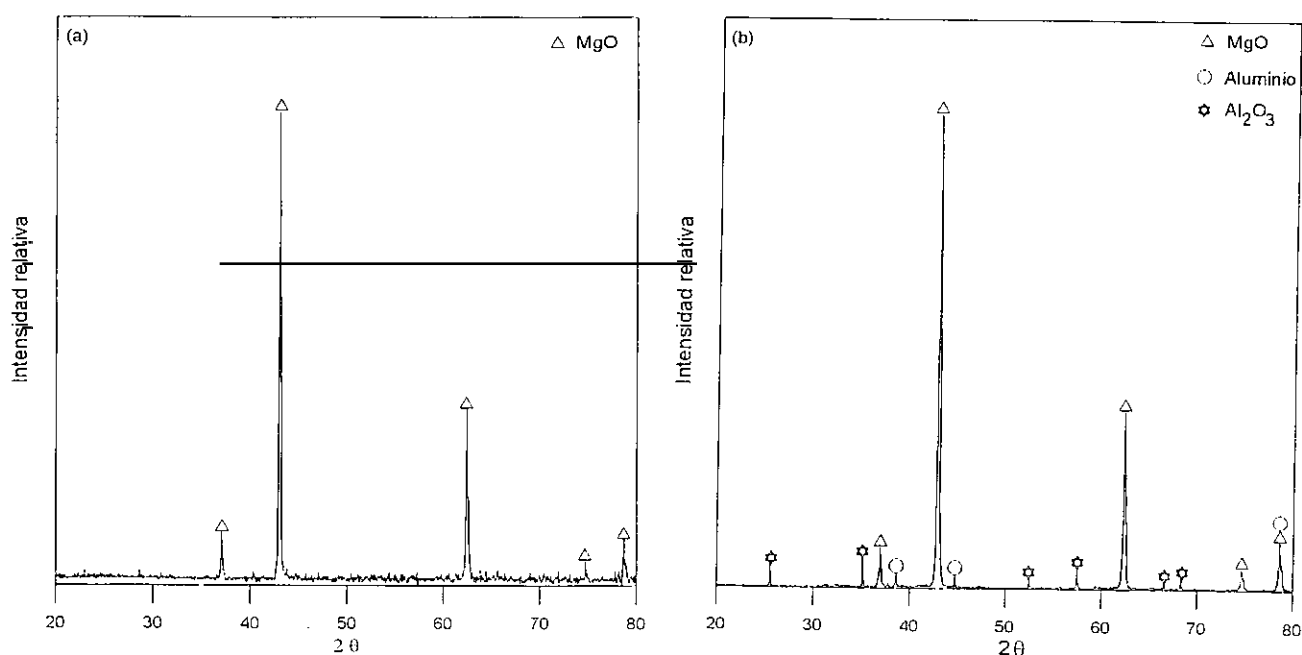


Figura 2.4. Difractogramas de Rayos X de polvos tratados de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al a la temperatura de 1000°C/2h mediante la técnica del ATD-TG.

(a) MgO-C (A-84-A-16-0), (b) MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5)

En la tabla 2.II se muestran las pérdidas de peso debida a la eliminación de los compuestos volátiles y la pérdida de peso total obtenida mediante la técnica del ATG y los ensayos de oxidación. En esta tabla se observa que las pérdidas de peso debidas al tratamiento en horno a 350°C-3h son idénticas a las obtenidas mediante el análisis termogravimétrico y que no existen diferencias entre los valores obtenidos de pérdida de peso total entre los tratamientos realizados en horno a 1000°C-3h y 1100°C-3h, siendo a su vez similares a los obtenidos mediante el análisis termogravimétrico. Sin embargo, en el caso del material de MgO-C-Al, las pérdidas de peso total durante los tratamientos térmicos de 24 h a 1000°C son inferiores al resto. Para el material de MgO-C (A-84-A-16-0), la pérdida de peso del ensayo de oxidación a 1000°C/24h es idéntico a los obtenidos en el resto de los ensayos de oxidación y mediante la técnica del ATG.

Tabla 2.II. Pérdida de peso debido a la eliminación de los compuestos volátiles y pérdida de peso total de los materiales comerciales de MgO-C (A-84-A-16-0) y MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) obtenidas mediante la técnica del ATG y los ensayos de oxidación realizados en horno

		A-84-A-16-0	B-85-B-15-2.5
Pérdida de peso por eliminación de volátiles (%)	ATG (350°C/2h)	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.3
	Horno (350°C/3h)	1.7 ± 0.2	1.9 ± 0.3
Pérdida de peso total (%)	ATG (1000°C/2h)	17.2 ± 0.3	16.4 ± 0.4
	Horno (1000°C/3h)	17.3 ± 0.2	16.6 ± 0.1
	Horno (1100°C/3h)	17.4 ± 0.2	16.6 ± 0.2
	Horno (1000°C/24h)	17.2 ± 0.2	16.0 ± 0.2

En los difractogramas de Rayos X de los polvos tratados en los ensayos de oxidación a las temperaturas de 1000°C-3h y 1100°C-3h se observaron para el material de MgO-C solamente los picos característicos de la MgO y para el material de MgO-C-Al, se observaron

los picos característicos de la MgO, del Al y de la Al_2O_3 , al igual que ocurría con los polvos utilizados para los ensayos de ATG (figura 2.4). Con respecto a los materiales de MgO-C-Al se sigue teniendo el mismo problema mencionado anteriormente, no pudiéndose deducir directamente el porcentaje en peso de carbón total ($C_{residual} + \text{grafito}$) para estos materiales.

Con objeto de determinar a qué temperatura empezaba la oxidación del Al en las muestras del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5), se realizaron ensayos de oxidación a las temperaturas de 630, 750, 850, 900 y 950°C manteniendo constantes dichas temperaturas durante 2 horas. En la figura 2.5 se muestran los difractogramas de Rayos X realizados a los polvos tratados a cada una de las diferentes temperaturas donde se observa la formación de Al_2O_3 a 950°C y que el carbón desaparece completamente si se realiza un tratamiento de 2 h a 850°C. La oxidación del Al para formar la Al_2O_3 ha sido observada por otros autores (167) a temperaturas superiores a 800°C y dicha oxidación está limitada por el tiempo de permanencia a esa temperatura, estando favorecida por la difusión a alta temperatura del oxígeno a través de la costra de alúmina ya formada.

A partir de los resultados obtenidos mediante ATD-TG y DRX, se pueden analizar las reacciones que tienen lugar en los materiales de magnesia-grafito. El primer pico exotérmico se observa a temperaturas cercanas a los 300°C. Este pico, de acuerdo a los datos mostrados por G. Klob y col. (84), corresponde a la eliminación de las moléculas de agua y de las cadenas oligoméricas menos ligadas al material y constituye el comienzo de la pirólisis (apartado 1.2.3.). El segundo pico se observa a temperaturas comprendidas entre 420-530°C; este pico corresponde a la finalización del proceso de pirólisis, de acuerdo con los datos obtenidos por G. Klob (84) pero, a su vez, se puede haber iniciado la oxidación del carbón residual, de acuerdo con el trabajo de B. Rand (87) que observa que la oxidación del carbón residual tiene lugar en el rango de temperaturas entre 500-700°C. Asimismo, es posible que haya comenzado la oxidación del grafito (figura 2.5), aunque de acuerdo con lo observado por E. Criado y col. (75) que han estudiado la oxidación de grafitos de distintas procedencias, si bien algunos grafitos sufren oxidación en aire a partir de los 400°C, la cinética de este proceso es muy lenta a temperaturas inferiores a 600°C. El tercer pico se observa a temperaturas comprendidas entre 590-750°C dependiendo del material. Este pico corresponde a la oxidación del carbón residual, de acuerdo con B. Rand (87) y a la oxidación

del grafito, ya que a estas temperaturas la cinética de la reacción de oxidación del grafito es elevada como observaron E. Criado y col. (75). El cuarto y último pico se observa a temperaturas comprendidas entre 820-1000°C y corresponde íntegramente a la oxidación del grafito, ya que la temperatura a la cual se observa dicho pico es superior al margen de temperaturas de oxidación del carbón residual. De hecho, en los difractogramas realizados a los polvos tratados durante 2 h a 850°C (figura 2.5) se observa que todo el grafito se ha oxidado. Esta temperatura está dentro del rango de temperaturas correspondiente al pico que se relaciona con la oxidación del grafito (cuarto pico).

Con objeto de diferenciar las variaciones de peso asociadas a la oxidación del grafito y del aluminio se realizó un tratamiento térmico a 1000°C durante el tiempo necesario (24h) para oxidar todo el Al a Al_2O_3 , comprobándose posteriormente mediante difracción de Rayos X (figura 2.6). El polvo obtenido de este ensayo se utilizó para realizar el análisis químico de los materiales de MgO-C-Al a partir del cual se obtuvo el porcentaje en masa de la Al_2O_3 que se empleó para determinar el porcentaje en masa de carbón total ($C_{\text{residual}} + \text{grafito}$) del material con aluminio metálico. Con el valor obtenido de pérdida de peso total en este ensayo y conociendo la ganancia de masa por el oxígeno que consume el aluminio para formar Al_2O_3 , se puede conocer el porcentaje en masa de carbón total sabiendo que la pérdida de peso total obtenido en el ensayo de oxidación (1000°C/24h) es igual a la pérdida de peso de los compuestos volátiles más la pérdida de peso por la oxidación del carbón residual y del grafito más la ganancia de peso por la formación de la Al_2O_3 . Para el material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5), la pérdida de peso obtenida en este ensayo de oxidación (1000°C/24h) es menor que los obtenidos en el resto de los ensayos de oxidación y mediante la técnica del ATG (tabla 2.II). Para este material y a partir de la pérdida de peso obtenida en el ensayo de oxidación realizado a la temperatura de 1000°C/24h (16.0%) se puede determinar el valor de pérdida de peso debida al carbón, sumando a dicho valor el correspondiente a la ganancia de peso por el oxígeno debida a la oxidación del Al a Al_2O_3 que para este material es, una vez realizado el análisis químico, del 2.2% y restando el porcentaje en peso por la eliminación de los volátiles que es del 1.8%. La pérdida de peso correspondiente al carbón para el material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) es del 16.4%.

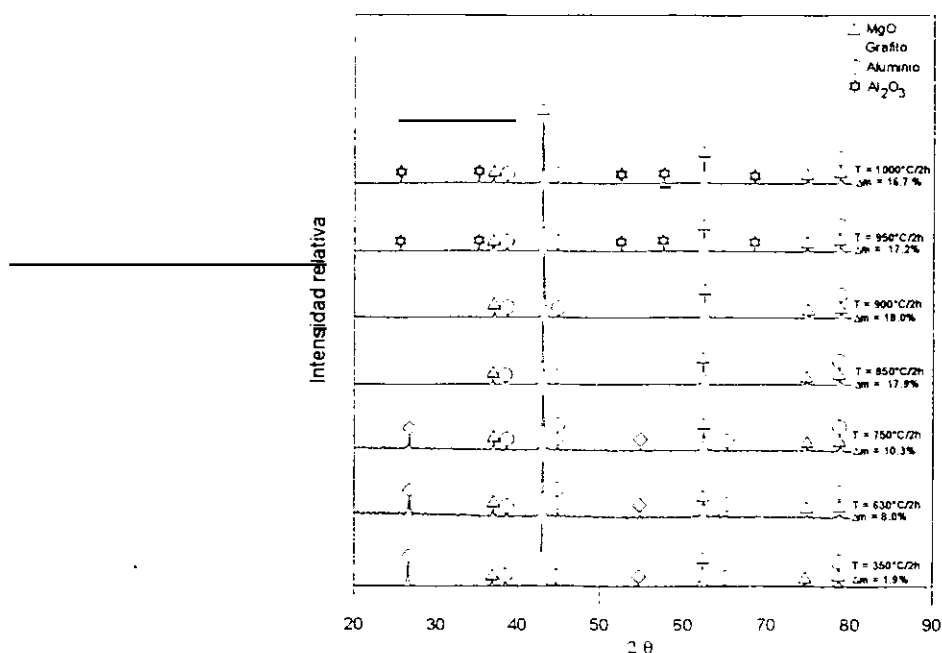


Figura 2.5. Difractogramas de Rayos X de polvos tratados del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) a las temperaturas de 350, 630, 750, 850, 900, 950 y 1000°C durante 2 horas en ensayos de oxidación

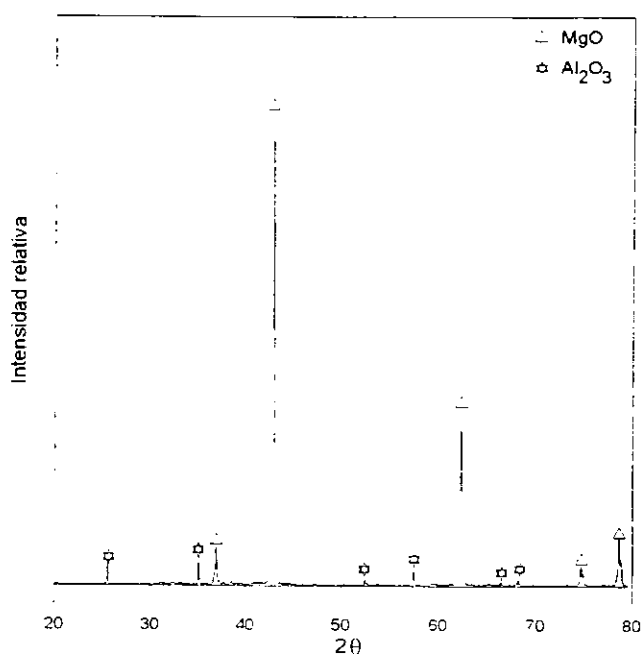


Figura 2.6. Difractograma de Rayos X de polvos tratados del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) a la temperatura de 1000°C durante 24 horas en ensayos de oxidación

Los datos de pérdida de peso a las temperaturas de 850 y 900°C (17.9 y 18.0% respectivamente), que se corresponde con la pérdida de peso de los volátiles y del carbón, ya que aún no aparece la Al_2O_3 (figura 2.5) son del mismo orden que las determinadas a partir del valor de pérdida de peso en el ensayo de oxidación a la temperatura de 1000°C/24h (16.0% en peso) más la ganancia de peso por el oxígeno debida a la oxidación del Al a Al_2O_3 (2.2% en peso), cuya suma total es del 18.2% en peso.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este apartado, la determinación de la pérdida de peso por eliminación de volátiles y del contenido en carbón del resto de los materiales de MgO-C-Al estudiados se realizó conjugando los resultados de ATD-TG con los análisis químicos de los polvos tratados a 1000°C durante 24 h, comprobándose en todos los casos que todo el Al se había oxidado a Al_2O_3 .

2.1.3.2. Análisis químico

Los análisis químicos se llevaron a cabo por triplicado sobre distintas muestras extraídas de los polvos preparados de acuerdo con 2.1.1. para todos los materiales refractarios de MgO-C y MgO-C-Al utilizados durante este trabajo, una vez eliminado el carbón en los materiales de MgO-C y eliminado el carbón y oxidado todo el aluminio a Al_2O_3 en el caso de los materiales de MgO-C-Al a través del ensayo de oxidación a la temperatura de 1000°C durante 24 horas. Las muestras se secaron en una estufa a 120°C y se utilizaron las técnicas convencionales de análisis (Fotometría de llama) y la técnica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) para realizar dichos análisis.

2.1.3.2.1. Determinación de los elementos alcalinos

Los elementos alcalinos sodio (Na) y potasio (K) se han determinado por fotometría de llama empleando un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo 2100, y seleccionando las longitudes de onda 589.0 nm para el Na y 766.5 nm para el K. En este caso las muestras se atacaron con una mezcla de ácidos $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ hasta llegar a sequedad

en baño de arena. A continuación se extrajeron los alcalinos con HCl 1+1 (1 volumen de H₂O y 1 volumen de HCl). Los elementos interferentes que acompañan en la disolución a los alcalinos se eliminaron por precipitación con NH₄OH y coprecipitación con (NH₄)₂SO₄ y (NH₄)₂CO₃. Estos dos últimos reactivos actúan también como reguladores de ionización en la determinación fotométrica (168).

2.1.3.2.2. Determinación del resto de los elementos químicos

El análisis químico de los elementos (169) se ha realizado utilizando la técnica de espectrometría de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). El equipo utilizado, es de la casa Jovin-Yvon, modelo JY-38 VHR, y dispone de dos monocromadores (principal y auxiliar) que se encuentran alineados respecto a la fuente de excitación: el primero con una red holográfica de 360 trazos·mm⁻¹ se ha empleado en las determinaciones directas; el segundo de 1200 trazos·mm⁻¹ se ha utilizado simultáneamente con el principal para hacer las medidas con patrón interno. El generador de radiofrecuencia trabaja a 56 MHz. La antorcha es de Durr-JY/Plasmather, desmontable y el nebulizador empleado ha sido neumático de vidrio, Meinhard tipo C (TR-C2-30).

Para fines cuantitativos, es necesario seleccionar adecuadamente las líneas analíticas. Se ha seleccionado, en principio, para cada elemento, las líneas más sensibles que figuran en la bibliografía (170-171). A continuación, se ha determinado con patrones en solución acuosa, su relación pico/fondo, por considerarse este factor el determinante para su elección siempre que estén libres de interferencias.

Las longitudes de onda seleccionadas para los análisis han sido las indicadas en la tabla 2.III, las cuales poseen una buena relación pico/fondo y están libres de interferencias espectrales.

Tabla 2.III. Longitudes de onda (nm) seleccionadas para el análisis de cada elemento

ELEMENTO	λ (nm)
Al	396.152
B	249.773
Ca	396.847
Cr	267.716
Fe	259.940
Mg	280.270
Mn	257.610
P	213.618
Si	251.611
Ti	334.941
Zr	339.198

El análisis químico de los elementos por ICP se ha realizado mediante la disgregación de 0.2 g de muestra en una solución con 2 g de mezcla de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (11:5 moles respectivamente) en mechero Meker a 1100°C durante 15 minutos. El fundido se extrajo con 20 ml de HCl (1:1), diluyendo a continuación con agua hasta un volumen de 200 ml. Los patrones utilizados contenían los reactivos de ataque de la muestra para eliminar los efectos de matriz.

El análisis químico del boro no se puede realizar mediante la técnica anterior por introducir para la disgregación de la muestra bórax. Este elemento necesita un método especial (172) y se llevó a cabo mediante la fusión de 0.5000 g de muestra con 5 g de Na_2CO_3 . El fundido se extrae con HCl diluido y se procede a la neutralización de la acidez con CaCO_3 . El excedente de este último compuesto, junto con los elementos que precipitaron se separaron por filtración. El ácido bórico se forma en disolución al añadir en este punto

unas gotas de ácido clorhídrico. Se procede entonces a hervir la solución para eliminar el exceso de ácido carbónico que también se ha formado y que interfiere en la volumetría posterior. A continuación se neutraliza el HCl residual para proceder a la valoración con hidróxido sódico en presencia de manitol.

2.1.3.3. Procedimiento general para la determinación de la composición química

Para los materiales de MgO-C, el procedimiento general seguido para la determinación de la composición química ha sido el siguiente:

Primero se realiza el ATD-TG y se determina la pérdida de peso por volátiles, que se relaciona con el primer pico observado. El porcentaje en masa de carbón total se determina a través de la pérdida de peso total, corregida previamente por la pérdida de peso por volátiles, que sufre el material durante el ATD-TG. El polvo calcinado procedente de la oxidación se utiliza para el análisis químico para la determinación de otros elementos químicos minoritarios que se encuentran como impurezas.

Para los materiales de MgO-C-Al, el procedimiento general seguido para la determinación de la composición química ha sido el siguiente:

Primero se realiza el ATD-TG y se determina la pérdida de peso por volátiles, que se relaciona con el primer pico observado. El porcentaje en masa de carbón total se determina relacionando la pérdida de peso total, corregida previamente por la pérdida de peso por volátiles que sufre el material durante el ATD-TG, con la pérdida de peso obtenida en los ensayos de oxidación a 1000°C durante 24 horas y con el análisis químico (% en masa de Al_2O_3). El polvo calcinado procedente de la oxidación se utiliza para el análisis químico para la determinación de otros elementos químicos minoritarios que se encuentran como impurezas teniendo en cuenta al aluminio.

2.1.4. Caracterización microestructural

Para llevar a cabo la caracterización microestructural se han empleado las técnicas de microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) con análisis de imagen, catodoluminiscencia (CL) y microscopía electrónica de barrido (MEB) junto con análisis de Rayos X por energías dispersivas (EDX).

La técnica de microscopía óptica de luz reflejada se ha utilizado para determinar de forma cualitativa la morfología y distribución de las distintas fases presentes en los materiales. También se empleó para determinar cuantitativamente, mediante análisis puntual, el porcentaje en volumen de porosidad que presentaban tanto las probetas sin tratar como las tratadas térmicamente y la orientación del grafito (porcentaje superficial de grafitos basales o exfoliados en secciones paralelas y perpendiculares a la dirección de prensado). El análisis de imagen sobre fotografías de la superficie de las probetas, obtenidas con una cámara fotográfica con un objetivo macro 90 mm/2.8, se empleó para determinar cuantitativamente el tamaño de grano grueso ($> 1 \text{ mm}$) de la magnesia.

Las nuevas fases formadas durante los tratamientos térmicos en los materiales son muy difíciles de detectar mediante MOLR ya que presentan propiedades reflectantes muy similares a las de las fases originales. Por ello, se ha utilizado la técnica de catodoluminiscencia para caracterizar cualitativamente la distribución, localización y morfología de estas nuevas fases. Esta técnica, utilizada ampliamente en el campo de la geología, no se utiliza habitualmente para caracterizar a los materiales refractarios y ha resultado ser una técnica muy útil tanto para detectar estas nuevas fases como para localizar las impurezas presentes en los materiales de MgO-C y MgO-C-Al.

Las técnicas de microscopía electrónica de barrido y análisis de Rayos X por energías dispersivas se utilizaron para examinar la morfología e identificar la composición elemental tanto de las nuevas fases formadas como de las impurezas presentes en el grafito.

2.1.4.1. Preparación de las probetas

La observación de las probetas al microscopio requiere de la siguiente preparación previa:

a) Corte de las probetas. Para obtener las probetas para la caracterización microestructural de los materiales sin tratar y de los materiales ensayados mecánicamente se utilizó una cortadora con disco continuo y corte recto, refrigerada con agua y posteriormente, las probetas se secaron en una estufa a 120°C durante 12 horas antes de ser embutidas. Para la caracterización de los materiales sin tratar, se cortaron 10 probetas de distintas zonas de los ladrillos elegidas al azar. De las probetas utilizadas para los ensayos de compresión diametral se obtuvieron secciones circulares paralelas a la base del cilindro realizando el corte por el punto medio de la generatriz. De las probetas utilizadas para los ensayos del Módulo de rotura se obtuvieron secciones paralelas a la dirección de carga a una distancia de 30 mm de la zona de fractura (zona central de la probeta, apartado 1.4.2.).

b) Embutido de las probetas en una resina epoxy de fraguado a temperatura ambiente (Resina Epofix (EPOES) + Endurecedor Epofix (EPOAR)), la cual no presenta apenas retracción y adquiere una dureza apropiada para la manipulación de las probetas durante el pulido. Las probetas, ya embutidas, se desbastan a mano hasta observarse que toda la superficie de las probetas queda al aire y se realiza una doble embutición sobre la superficie de las probetas con el fin de rellenar de resina la porosidad abierta que presenta el material. La embutición se lleva a cabo a vacío para facilitar la penetración de la resina.

c) Desbastado. Se realiza en primer lugar un desbastado grueso en un plato de diamante de 65 μm de tamaño de grano, utilizando alcohol como lubricante, seguido de un desbastado fino en un plato de diamante de 20 μm de tamaño de grano.

d) Pulido. Se lleva a cabo en tres etapas utilizando polvo de diamante de 6, 3 y 1 μm sucesivamente y usando como lubricante una mezcla comercial de alcohol y aceite.

2.1.4.2. Determinación de la morfología y distribución de las fases, la porosidad y la orientación de las láminas de grafito mediante microscopía óptica de luz reflejada

La microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) ha sido la técnica más empleada en la caracterización microestructural de los materiales. El equipo utilizado para la determinación cualitativa de la morfología y distribución de las fases presentes en los materiales así como el porcentaje en volumen de la porosidad tanto de las probetas sin tratar como tratadas térmicamente, y la orientación del grafito (porcentaje en superficie de grafitos basales o exfoliados en función de la dirección de prensado) ha sido un microscopio óptico de la casa Carl-Zeiss modelo H-P1 que permite trabajar con luz polarizada, y que tiene acoplada una cámara fotográfica.

En la figura 2.7 se muestran micrografías características de materiales de MgO-C (a) y MgO-C-Al (b), correspondientes a los materiales A-84-A-16-0 y B-85-B-15-2.5 respectivamente. En estas micrografías se observa la distribución y morfología de las fases presentes: porosidad, MgO, grafito y aluminio metal. Asimismo se observan claramente las dos orientaciones del grafito: basal y exfoliado.

Los porcentajes de porosidad y de grafitos basales y exfoliados en secciones paralelas y perpendiculares a la dirección de prensado se han determinado utilizando el método de conteo por puntos. Este método consiste en el conteo puntual sobre la superficie de una probeta pulida mediante un retículo acoplado a un microscopio óptico. La medida de la fracción de puntos de una fase cualquiera sobre una superficie de una probeta es directamente proporcional a la fracción en superficie de dicha fase (173). Si a su vez, la fase está distribuida homogénea e isotrópamente en el material y la sección es al azar se puede relacionar directamente la fracción en superficie con la fracción en volumen. Para una fase α , el número de puntos del retículo que intersectan sobre dicha fase (P_α) dividido por el número total de puntos (P_T) proporciona el porcentaje o fracción de puntos (P_p) de una fase respecto del total. En el caso del grafito, si existe anisotropía en su orientación debido al proceso de prensado, las superficies ocupadas por grafitos basales y exfoliados en secciones paralelas y perpendiculares a la dirección de prensado debían ser diferentes. En el caso de

la porosidad, se comprobó que no existía ningún efecto de anisotropía en función de la dirección de prensado (apartado 3.4.) por lo que la fracción en superficie determinada se corresponde con la porosidad volumétrica de los materiales.

El conteo por puntos se realizó instalando un ocular (x6.3) y un retículo formado por celdas de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ en el microscopio óptico. Las medidas de porosidad, tanto de probetas sin tratar como tratadas térmicamente, se realizaron sobre 6 superficies pulidas diferentes orientadas al azar (2 cercanas a la superficie y 4 interiores de cada pieza refractaria), para todos los materiales estudiados. La determinación de la orientación del grafito se realizó solamente sobre probetas sin tratar de los dos materiales comerciales (A-84-A-16-0 y B-85-B-15-2.5), utilizando 6 probetas (2 cercanas a la superficie y 4 interiores de cada pieza refractaria) para cada orientación (perpendicular o paralelo a la dirección de prensado) y material.

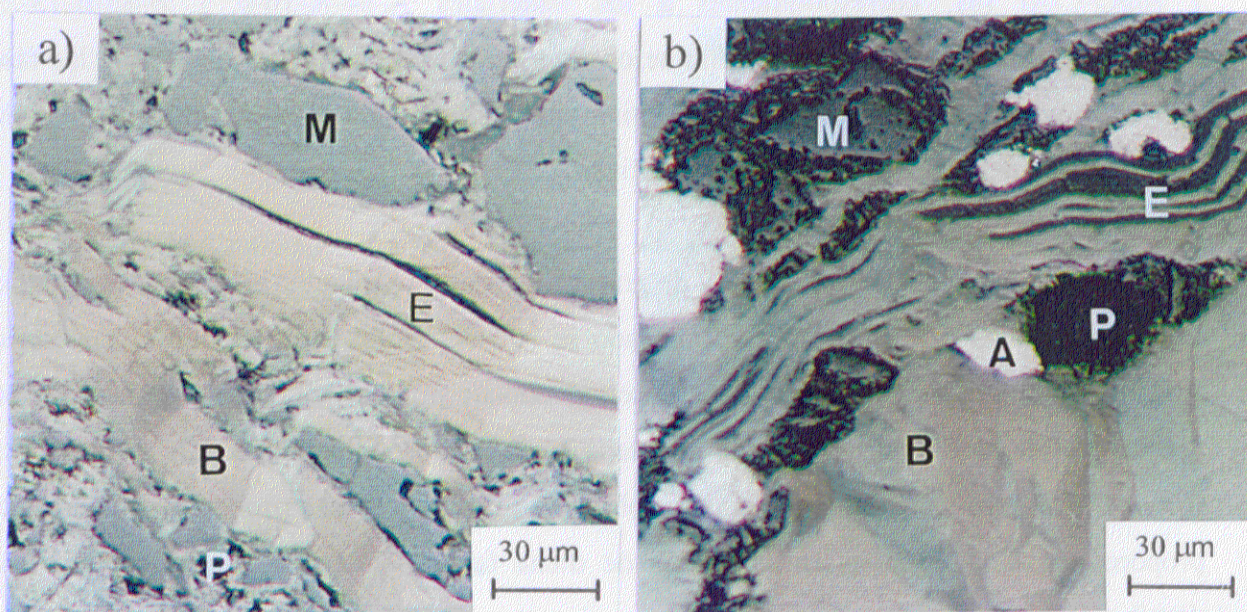


Figura 2.7. Micrográficas (MOLR) de superficies pulidas de probetas de los materiales sin tratar. (a) MgO-C (A-84-A-16-0), (b) MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5).

M=MgO, B=Grafito basal, E=Grafito exfoliado, P=Porosidad, A=Aluminio metal

2.1.4.3. Determinación cuantitativa del tamaño de grano de MgO

El contenido y la distribución del tamaño de los granos gruesos (> 1 mm) de MgO se han determinado utilizando un analizador de imagen automático modelo IMAGIST V6, Princeton Gamma-Tech Inc., a partir de las imágenes de fotografías tomadas al azar de diferentes superficies de los materiales sin tratar (cámara Nikon F3, macro 90 mm/2.8, SIGMA) y adquiridas mediante un scanner. Se contabilizaron 500 granos por cada material distribuidos en 4 fotografías. Como parámetro para cuantificar el tamaño de los granos se utilizó el valor medio de 12 medidas directas del tamaño realizadas, partiendo de un mismo punto del grano y dirigidas hacia 12 puntos distintos elegidos al azar. Se seleccionó este parámetro para cuantificar el tamaño de grano con objeto de que la medida incorporara las asimetrías de los granos de MgO.

Se realizaron representaciones del porcentaje acumulativo del número de granos (N_G) frente al tamaño de grano medido en milímetros (intervalos de 0.5 mm). En la figura 2.8 se muestra un ejemplo característico de las representaciones realizadas para la determinación cuantitativa del tamaño de grano grueso de MgO.

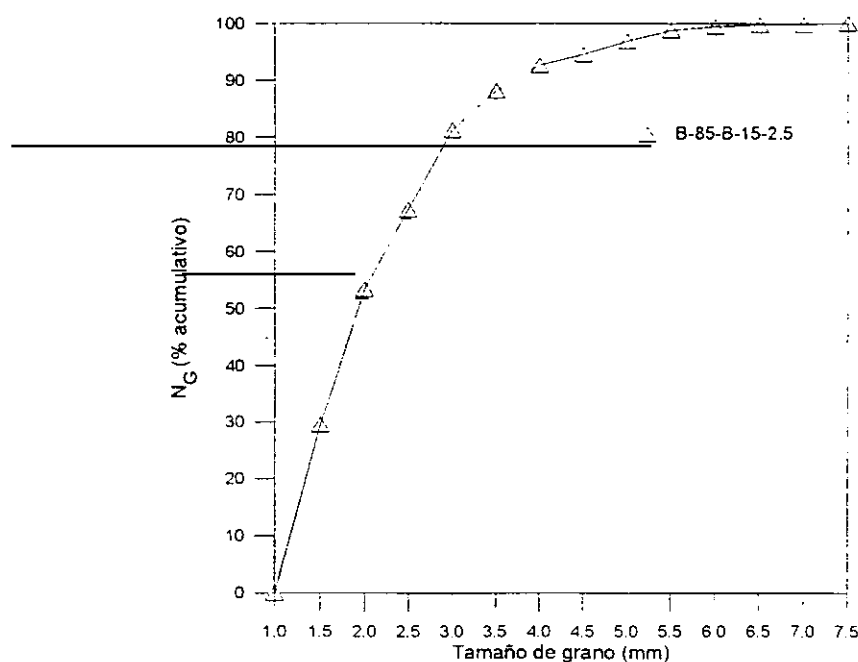


Figura 2.8 Número de granos (N_G , % acumulativo) en función del tamaño de grano (mm) para el material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5)

2.1.4.4. Fundamento y descripción de la técnica de catodoluminiscencia

La catodoluminiscencia (CL) es una técnica de luminiscencia en el cual un sólido que es bombardeado por un haz de electrones de alta energía en vacío, para reducir la impedancia del haz de electrones, emite luminiscencia de varias longitudes de onda. Los electrones son excitados a estados de alta energía y la emisión de radiación ocurre cuando los electrones regresan de los estados excitados a los orbitales de baja energía (174). La longitud de onda e intensidad de la luminiscencia depende del mineral y la distribución de ciertas impurezas existentes en él. La catodoluminiscencia se genera en la zona cercana al límite de penetración del haz en el sólido (figura 2.9). El tipo de catodoluminiscencia que se encuentra en un mineral puro, natural o sintético se denomina normalmente catodoluminiscencia intrínseca, los defectos estructurales y las impurezas pueden mejorar la luminiscencia emitida por el mineral (175). En el caso de sólidos cristalinos no se tiene una red atómica perfecta, sino que existen defectos e impurezas que pueden ser responsables de la emisión de catodoluminiscencia.

Las impurezas en un mineral pueden servir como centros de producción de catodoluminiscencia. Las impurezas que actúan de esta manera se les llama "activadores" y la catodoluminiscencia puede ser atribuida a impurezas que sustituyen a algún ión del mineral o a veces a impurezas intersticiales. Existen minerales que muestran luminiscencia solamente cuando están presentes varias impurezas simultáneamente. La luminiscencia la dan los elementos minoritarios que se presentan en partes por millón (ppm). Existen muchos activadores, siendo los más comunes los iones Mn^{2+} y/o Fe^{3+} . Además de los activadores, también existen los "inhibidores" que actúan impidiendo la luminiscencia. El más importante de los inhibidores en cualquier tipo de mineral es el ión Fe^{2+} (175).

Esta técnica es muy utilizada en geología para caracterizar todo tipo de materiales que emiten luminiscencia de varias longitudes de onda en función del activador que presente en la red cristalina. Se ha aplicado a los materiales de MgO-C y MgO-C-Al porque alguno de los constituyentes así como ciertas fases formadas a elevada temperatura emiten catodoluminiscencia. Esta técnica es eficaz para obtener información que es difícil de apreciar por MOLR, pero a su vez necesita de otras técnicas (MEB y EDX) para analizar a que

corresponde cada fase luminiscente. Una vez establecido el aspecto de una cierta fase de un sistema en las micrografías obtenidas por CL, puede utilizarse como técnica independiente de caracterización.

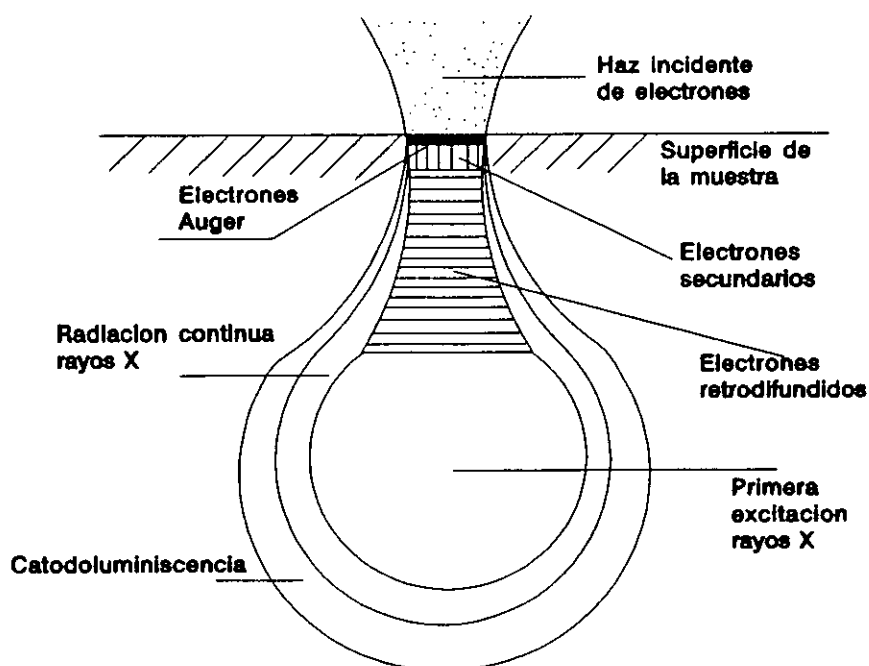


Figura 2.9. Esquema de la interacción de un haz de electrones con un sólido

El equipo utilizado ha sido un microscopio óptico Nikon Labophot-Pol con una unidad de conexión de catodoluminiscencia Technosym modelo 8200 MK II. Los objetivos utilizados son de 5 y 10 aumentos y las fotografías se realizaron con una cámara Microflex AF X-II. Las condiciones de trabajo han sido un voltaje comprendido entre 12-15 KV, un vacío de la cámara comprendido entre 0.1-0.25 torr, y una intensidad del haz de electrones comprendido entre 500-400 μA .

2.1.4.5. Determinación de la morfología del carburo de aluminio y de la composición elemental de las fases que emiten catodoluminiscencia mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas de Rayos X

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se utilizó para examinar la morfología del carburo de aluminio que es difícil de observar por microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) e imposible por catodoluminiscencia. El análisis por energías dispersivas de Rayos X (EDX) se utilizó para identificar al carburo de aluminio y la composición elemental (elementos químicos) tanto de las nuevas fases como de las impurezas presentes en el grafito, que presentan coloración por catodoluminiscencia después de un tratamiento a elevada temperatura. Para ello las probetas fueron sometidas a un proceso de metalización, para hacerlas conductoras, mediante evaporación y deposición en vacío de una capa de oro, plata o platino de aproximadamente 10 nm sobre la superficie pulida.

El fundamento de este tipo de microanálisis está basado en que, cuando un haz electrónico incide sobre la superficie de un sólido, se generan una serie de ondas electromagnéticas, entre las que se incluyen la catodoluminiscencia y los Rayos X, y se produce una emisión secundaria electrónica integrada por electrones secundarios, auger, retrodispersados, transmitidos y absorbidos. De todas estas complejas señales el espectrómetro de energías dispersivas utiliza esencialmente la radiación X que, en principio, es característica del elemento que la emite y cuya intensidad es proporcional a su concentración en una profundidad menor de 1 μm bajo la superficie sobre la que se hace incidir el haz electrónico (176).

El equipo empleado es un microscopio electrónico digitalizado de la marca Zeiss modelo DSM-950, con un poder de resolución de 7 nm, que permite profundidades de campo del orden de 50 nm. El voltaje de aceleración fue de 20 KV. Este microscopio está equipado con una unidad de análisis mediante energía de Rayos X dispersados de la marca TRACOR NORTHEM ZX-II.

El programa de microanálisis utilizado ha sido el SQ, semicuantitativo con patrones internos desarrollado por TRACOR (177), que realiza automáticamente las correcciones de número atómico, absorción y fluorescencia. (ZAF).

2.1.4.6. Identificación de las fases que emiten catodoluminiscencia

El método de trabajo utilizado para la identificación de las fases que emiten luminiscencia ha sido una primera caracterización, empleando las técnicas de catodoluminiscencia y microscopía óptica de luz reflejada, para determinar la distribución, la morfología y el color, de las distintas fases que forman los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al y de las nuevas fases formadas a elevada temperatura; posteriormente se empleó la técnica de microscopía electrónica junto con el análisis por energías dispersivas para determinar la composición de las fases que emitían CL.

En este apartado se muestran micrografías de las diferentes fases que emiten CL, observadas en esta tesis, tanto en materiales sin tratar como en materiales tratados térmicamente a elevada temperatura. Las fases observadas por CL se comparan con las observadas por distintos autores en la bibliografía tanto en ensayos de laboratorio como en ensayos post-mortem.

2.1.4.6.1. Fases que emiten catodoluminiscencia en materiales sin tratar térmicamente

En los materiales de MgO-C y MgO-C-Al sin tratar se observa únicamente luminiscencia roja y azul y, en algunos casos, amarilla (figuras 2.10-2.13). Por comparación con las micrografías obtenidas por MOLR para zonas equivalentes (figuras 2.10-2.13.b) se puede concluir que son los granos de MgO, tanto sinterizada como electrofundida, los responsables de dicha emisión y que tanto, el grafito como el aluminio no emiten luminiscencia. Los granos de MgO sinterizada emiten luminiscencia en las regiones azul y roja del espectro visible (figuras 2.10 y 2.11) y los granos de MgO electrofundida sólo emiten luminiscencia en la región azul del espectro visible (figura 2.12). En algunos granos

gruesos de MgO de determinados materiales se observa la emisión de catodoluminiscencia de color amarillo en el borde de los cristales de periclasa que los constituyen (figura 2.13).

En las figuras 2.10-2.12 se muestran las micrografías obtenidas por CL (a) y por MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de granos de MgO sinterizada que emiten luminiscencia azul (figura 2.10) y luminiscencia roja (figura 2.11) y de granos de MgO electrofundida (figura 2.12). En las micrografías realizadas por MOLR no se aprecian diferencias entre los granos de MgO sinterizada con luminiscencia roja y azul (figura 2.10.b y 2.11.b), siendo ambos porosos y con los bordes redondeados, mientras que los granos de MgO electrofundida (figura 2.12.b) no son porosos y los bordes tienen formas angulares.

En la figura 2.13 se muestran las micrografías obtenidas por CL (a) y por MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de un grano grueso de MgO que emite catodoluminiscencia amarilla entre los cristales de periclasa. Como se puede observar por microscopía óptica, este grano no se diferencia del resto de granos gruesos de MgO sinterizada. El análisis por EDX de estas fases localizadas entre los cristales de periclasa reveló que en ellos había una acumulación de impurezas, fundamentalmente aluminio y calcio (figura 2.13) debido, probablemente, a que a alta temperatura se forman fases líquidas y, al enfriar relativamente rápido los materiales dichas fases no cristalizan formándose vidrios residuales.

La emisión de catodoluminiscencia por la MgO ha sido estudiada por diferentes autores (178-180). Los defectos más frecuentes en los monocristales de MgO son: centros tipo F y V basados en una vacante aniónica o catiónica respectivamente, impurezas sustitucionales por metales de transición e hidrógeno (178). Estos defectos provocan que la MgO emita CL azul. C. Ballesteros (178) y S. Datta y col. (179) observan en cristales de MgO deformados CL azul y lo relacionan con las imperfecciones y defectos mencionados. A. Sathayamoorthy (179) observó CL roja en los granos de MgO sinterizada, asociada a la presencia dentro de la red cristalina de iones Cr^{3+} y/o Mn^{2+} .

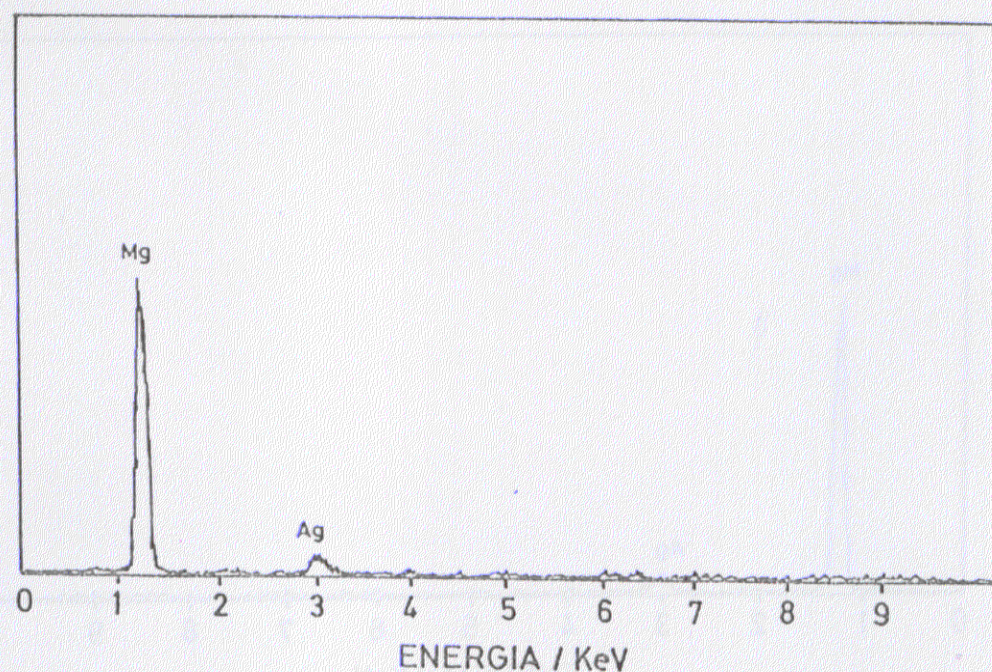
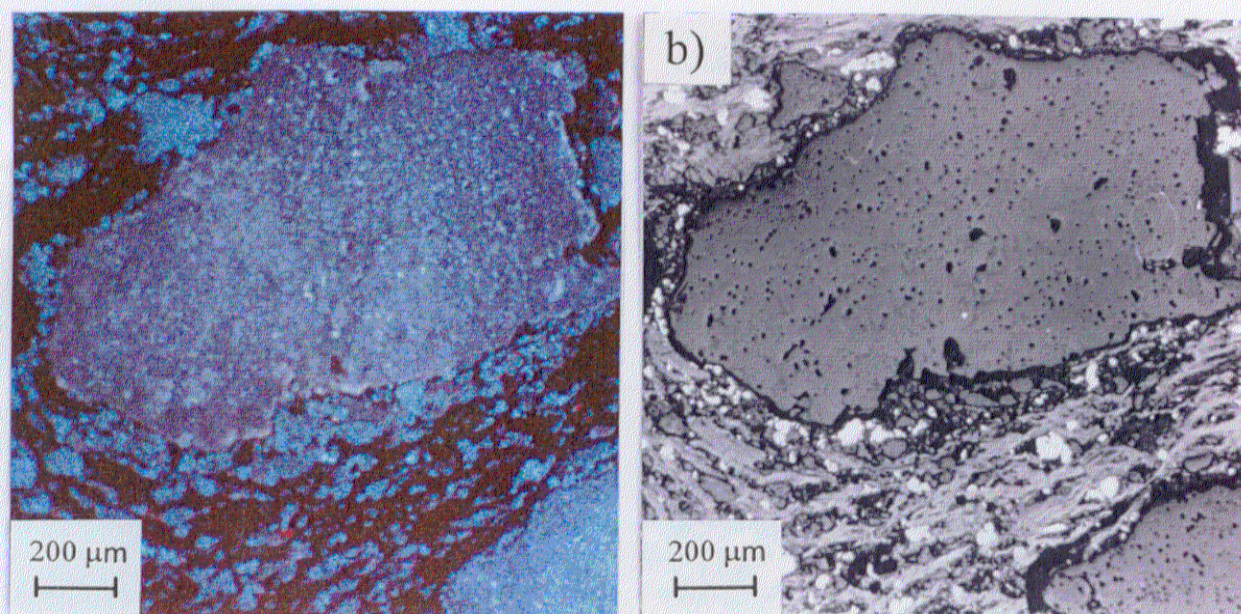


Figura 2.10. Micrografías obtenidas por CL (a) y MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de granos de MgO sinterizada de una probeta sin tratar del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5)

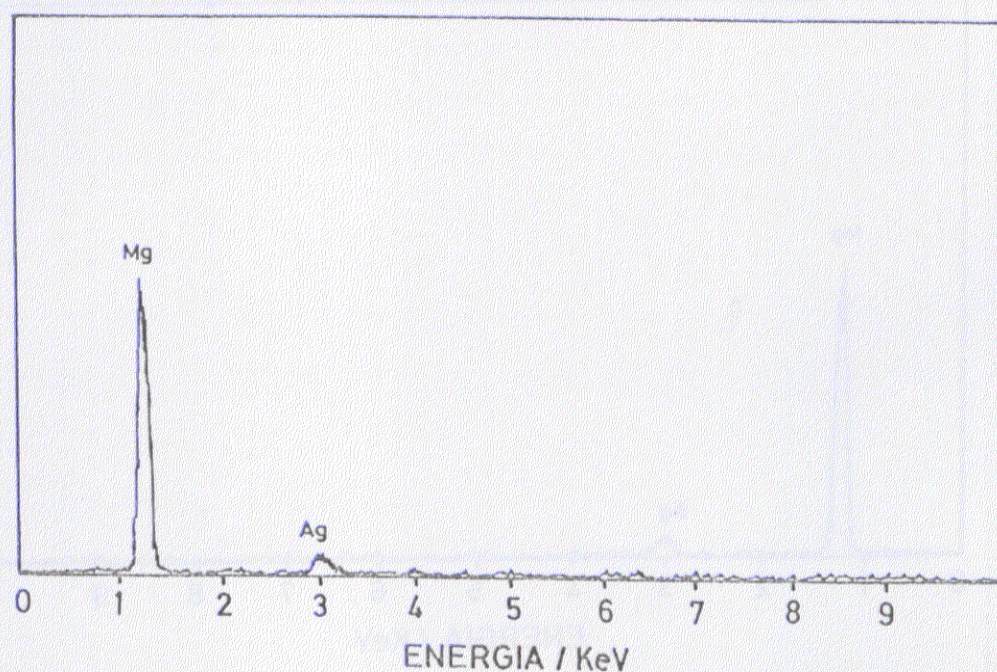
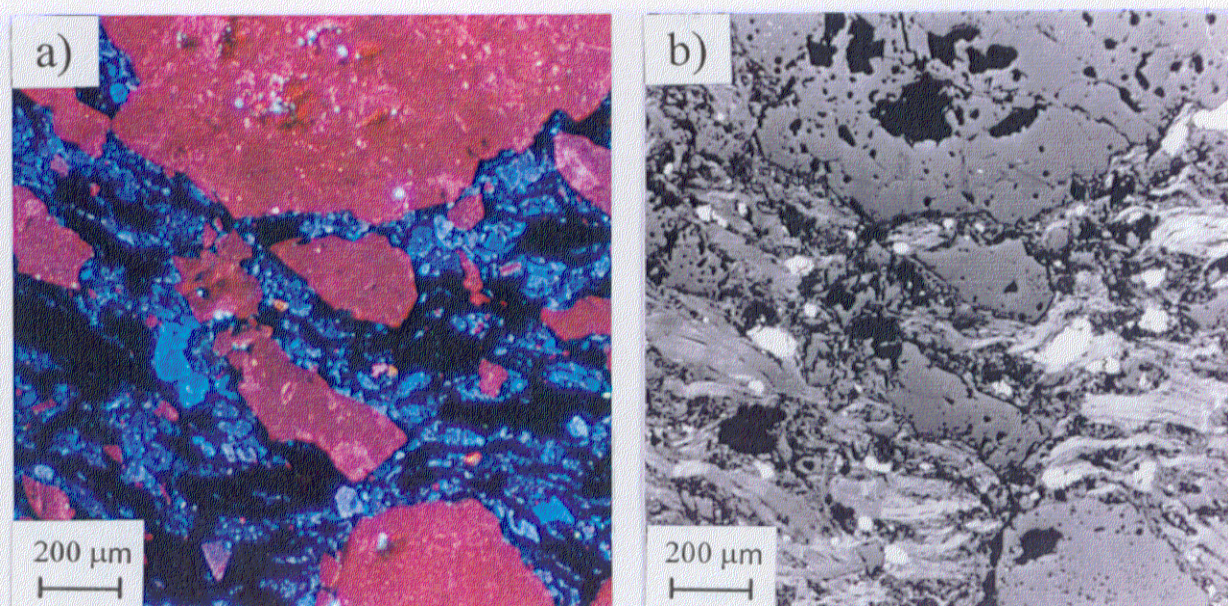


Figura 2.11. Micrografías obtenidas por CL (a) y MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de granos de MgO sinterizada de una probeta sin tratar del material de MgO-C-Al (C-88-C-12-5)

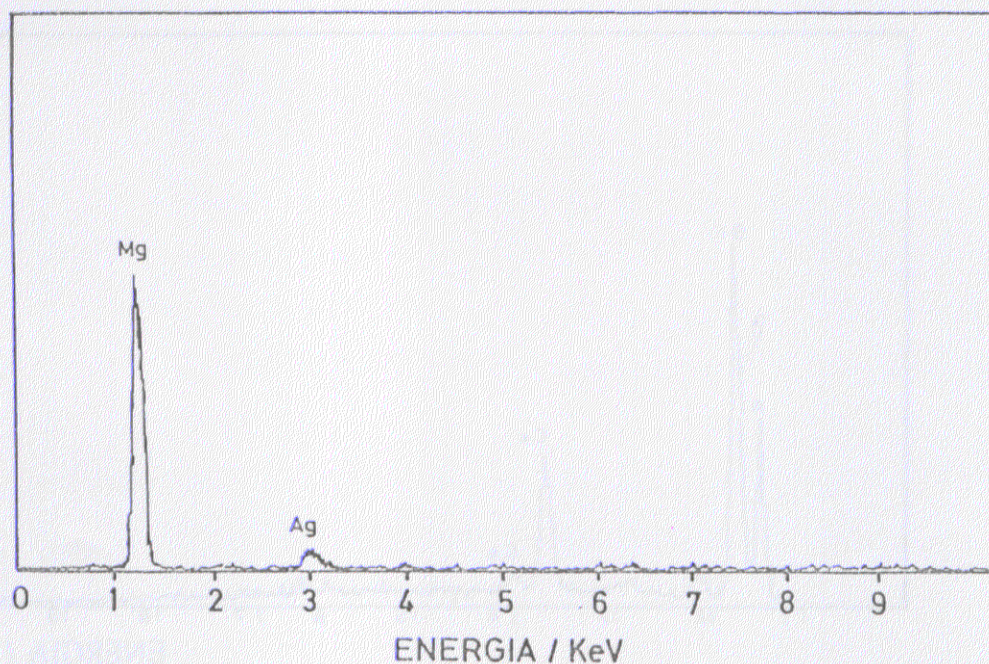
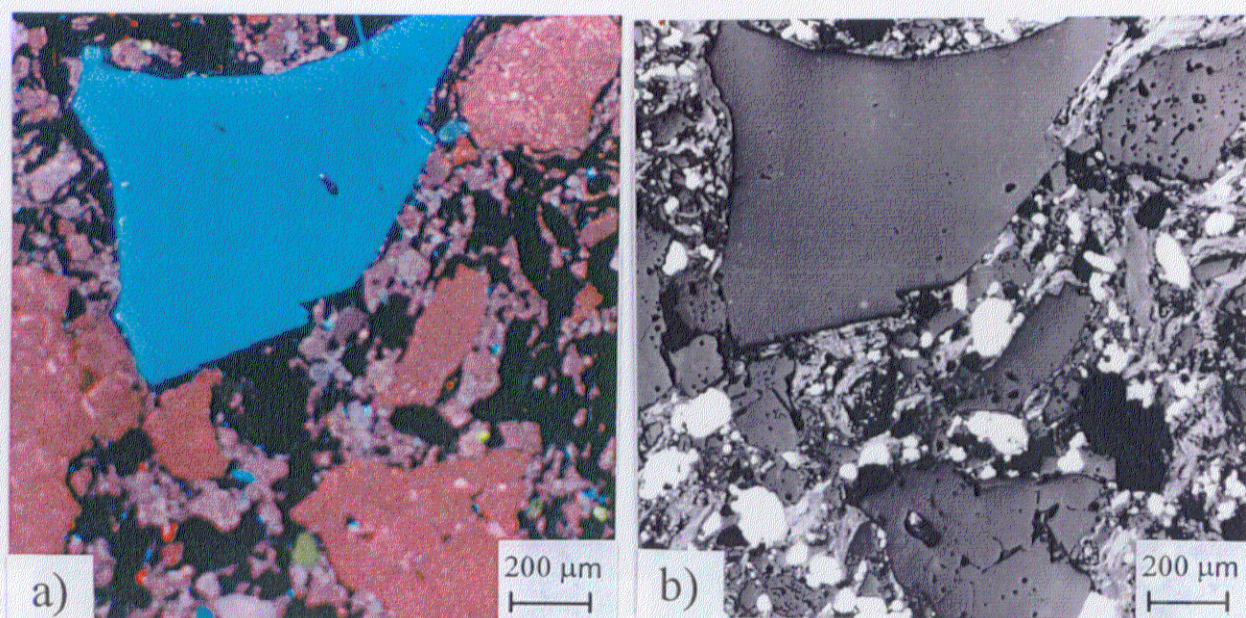


Figura 2.12. Micrografías obtenidas por CL (a) y MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de granos de MgO electrofundida de una probeta sin tratar del material de MgO-C-Al (G-88-E-12-5)

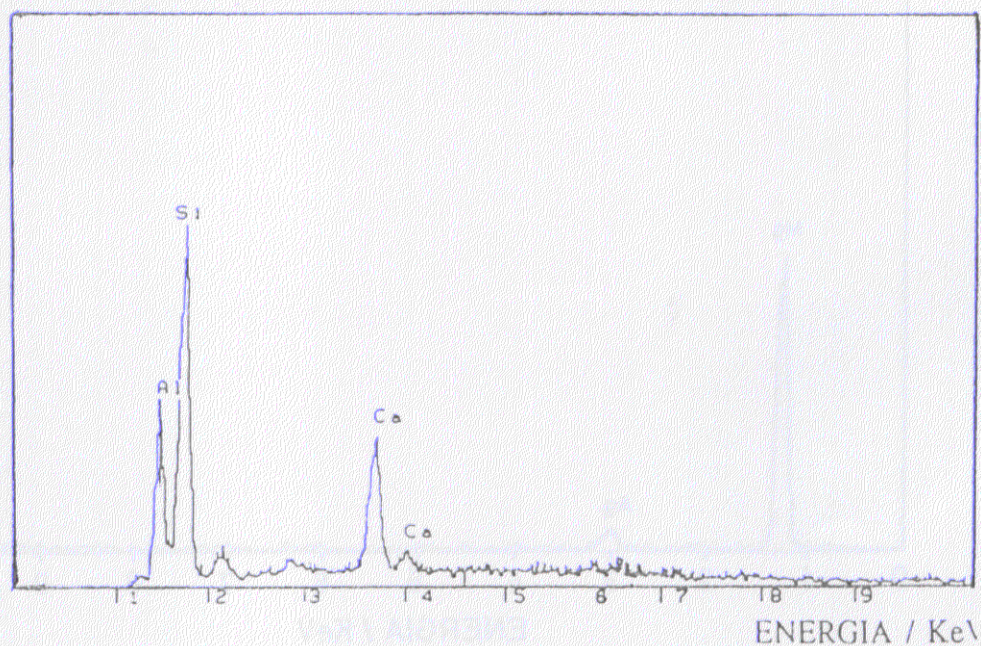
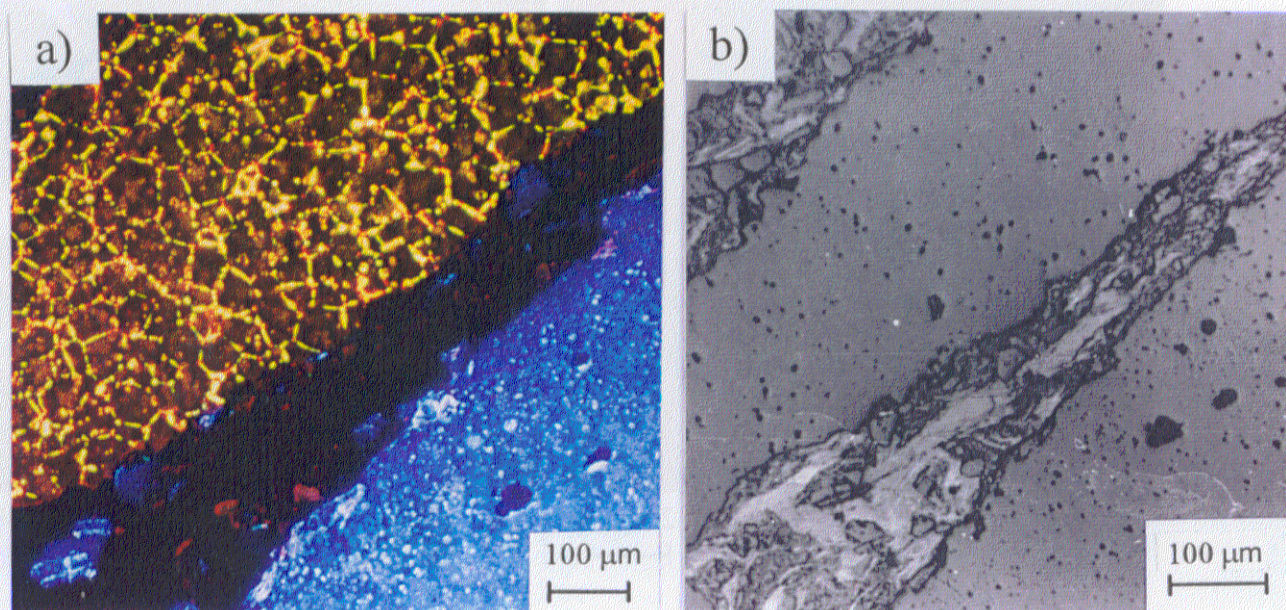


Figura 2.13. Micrografías obtenidas por CL (a) y MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de las zonas que emiten CL amarilla en un grano de MgO sinterizada de una probeta sin tratar del material de MgO-C (A-84-A-16-0)

2.1.4.6.2. Fases que emiten catodoluminiscencia en materiales tratados térmicamente

En los materiales tratados térmicamente, además de emitir catodoluminiscencia los granos de MgO, aparecen nuevas fases que emiten luminiscencia de varias longitudes de onda.

Los granos de MgO emiten después de los tratamientos térmicos, además de los colores característicos (azul y rojo), nuevos colores (morado, rosa) e incluso, los granos de MgO que emitían un color característico a temperatura ambiente, emiten después de los tratamientos térmicos otro color distinto. Este tipo de comportamiento de cambio de color de los granos de MgO ha sido estudiado por Datta y col. (179) observando que la emisión del color de los granos de MgO se altera al tratar los materiales térmicamente a temperaturas entre 1000 y 1200°C. En esta tesis dicha alteración no ha sido considerada al no observarse ninguna alteración aparente de los granos de MgO en cuanto a su composición o morfología.

En los materiales sin tratar, el grafito no emite catodoluminiscencia. En probetas de materiales de MgO-C tratadas a 1000 y 1200°C el grafito tampoco emite CL, sin embargo, en probetas tratadas a 1450°C se observa luminiscencia en el interior de algunas láminas de grafito en las regiones roja, amarilla y verde del espectro visible. Esto no ocurre en los materiales que contienen aluminio metal. En las figuras 2.14-2.16 se muestran las micrografías obtenidas por CL (a) y por MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de las zonas que emiten catodoluminiscencia en los grafitos a la temperatura de 1450°C.

M. Karakus y R.E. Moore (181) realizan un estudio mineralógico de diferentes grafitos comerciales utilizados normalmente como componentes de los refractarios de MgO-C. Utilizan la técnica de catodoluminiscencia para determinar la abundancia de impurezas en el grafito y la técnica de microscopía electrónica de barrido con análisis por EDX para determinar la composición elemental de cada mineral. El estudio se completa con un análisis (DRX) de las impurezas separadas de los grafitos, para la identificación de las fases cristalinas presentes y, con ello, del mineral.

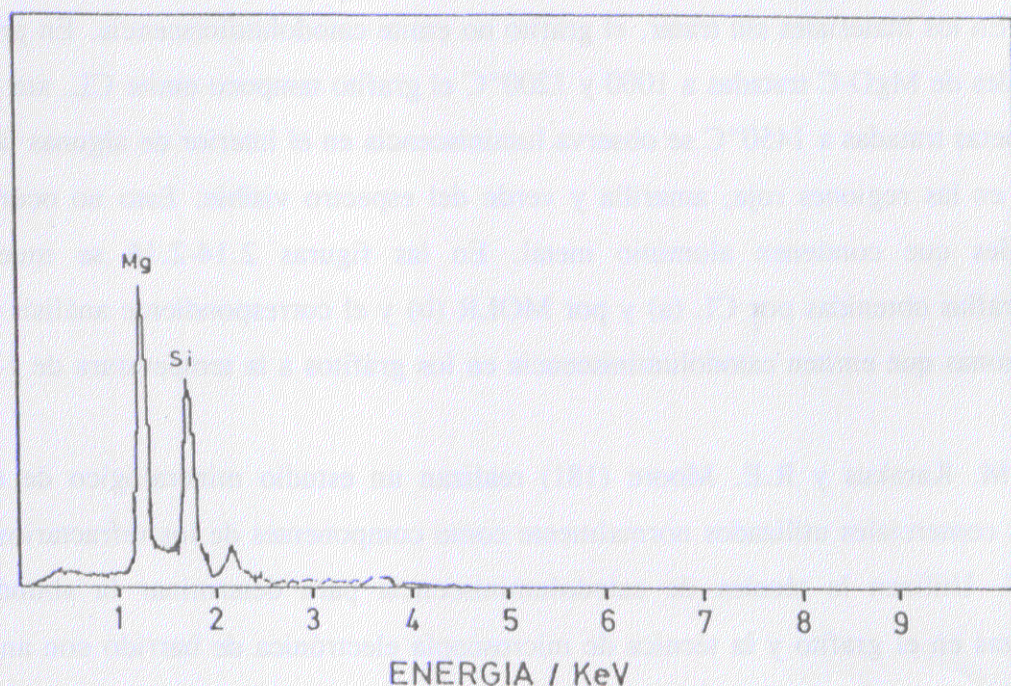
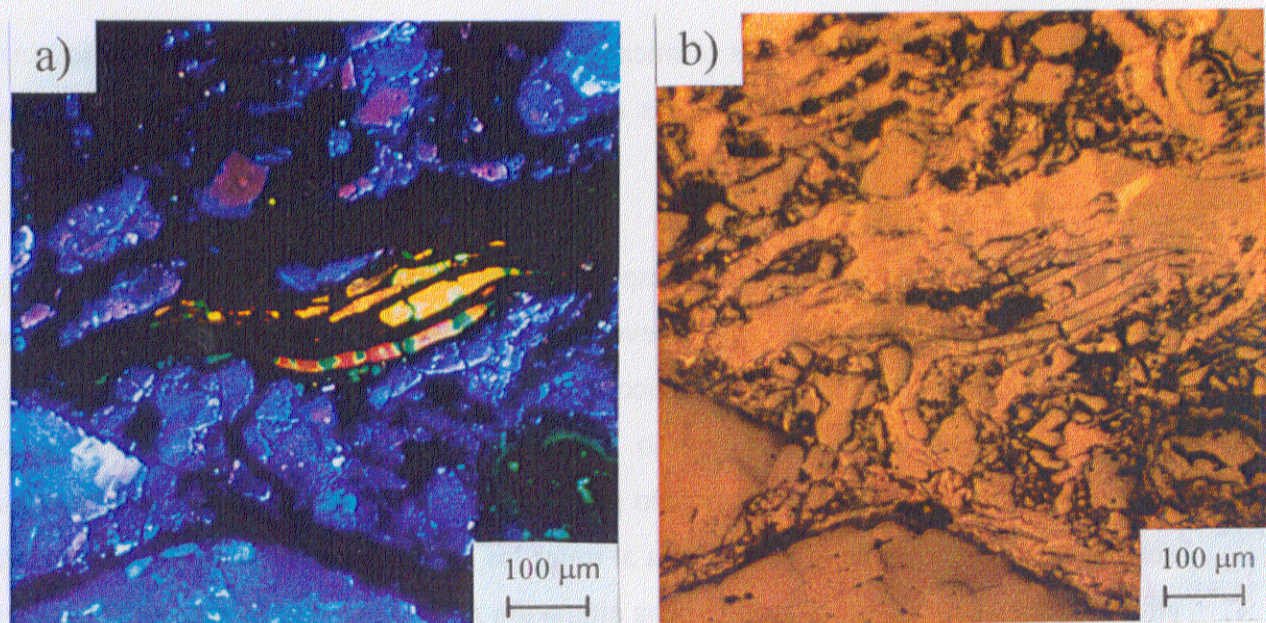


Figura 2.14. Micrografías obtenidas por CL (a) y MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de la zona localizada en el interior de las láminas de grafito que emiten CL. Probeta del material de MgO-C (A-84-A-16-0) tratada a 1450°C

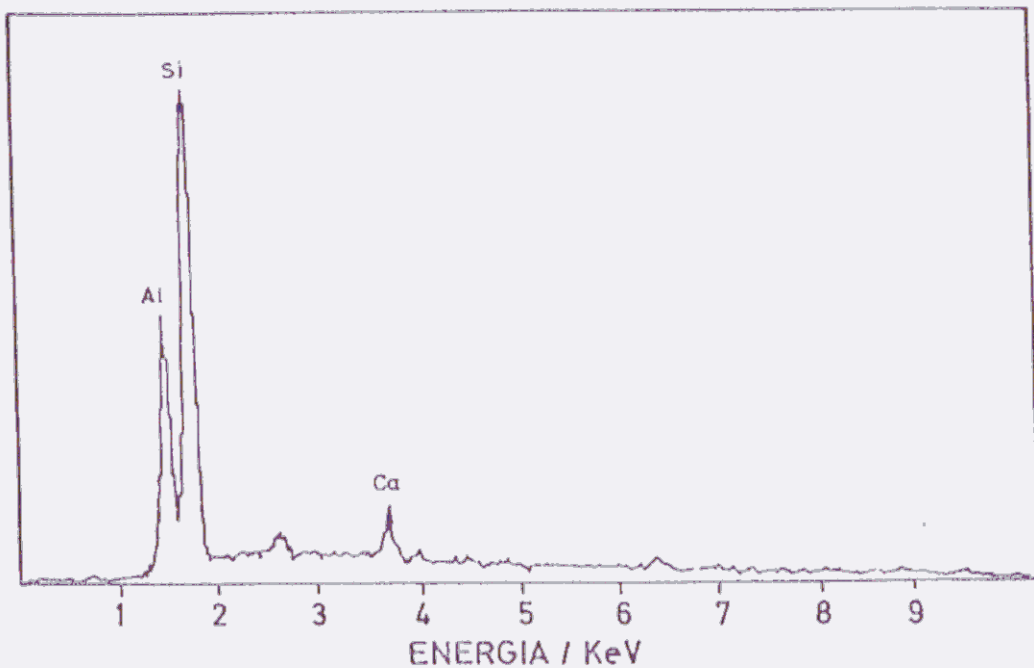
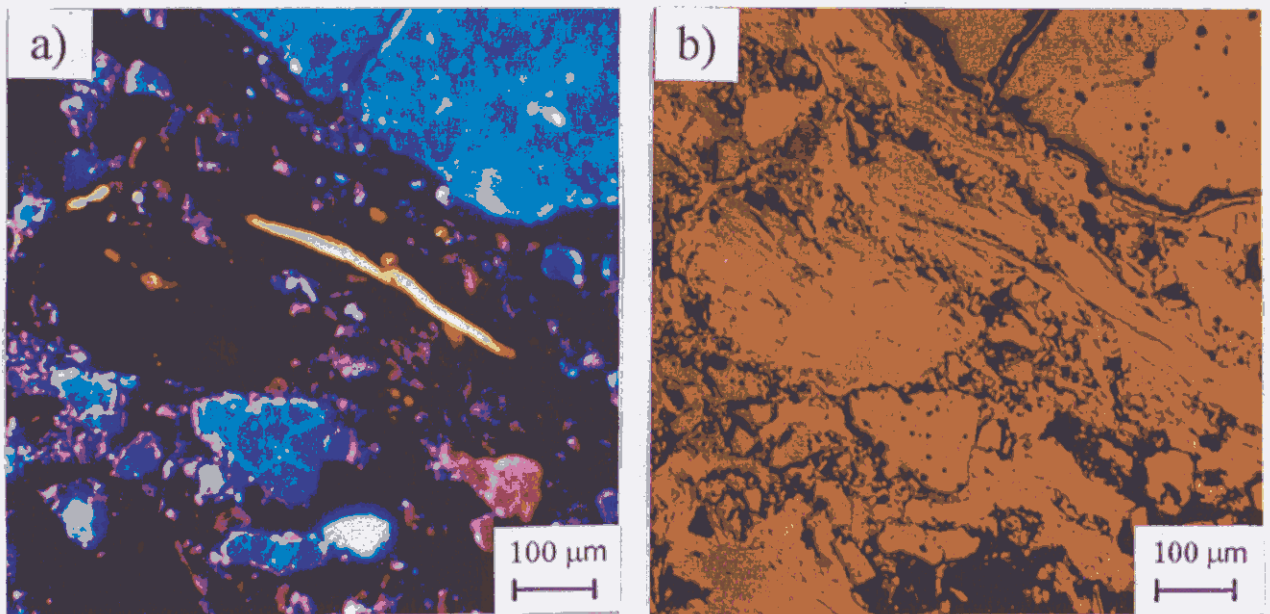


Figura 2.15. Micrografías obtenidas por CL (a) y MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de la zona localizada en el interior de las láminas de grafito que emite CL. Probeta del material de MgO-C (A-84-A-16-0) tratada a 1450°C

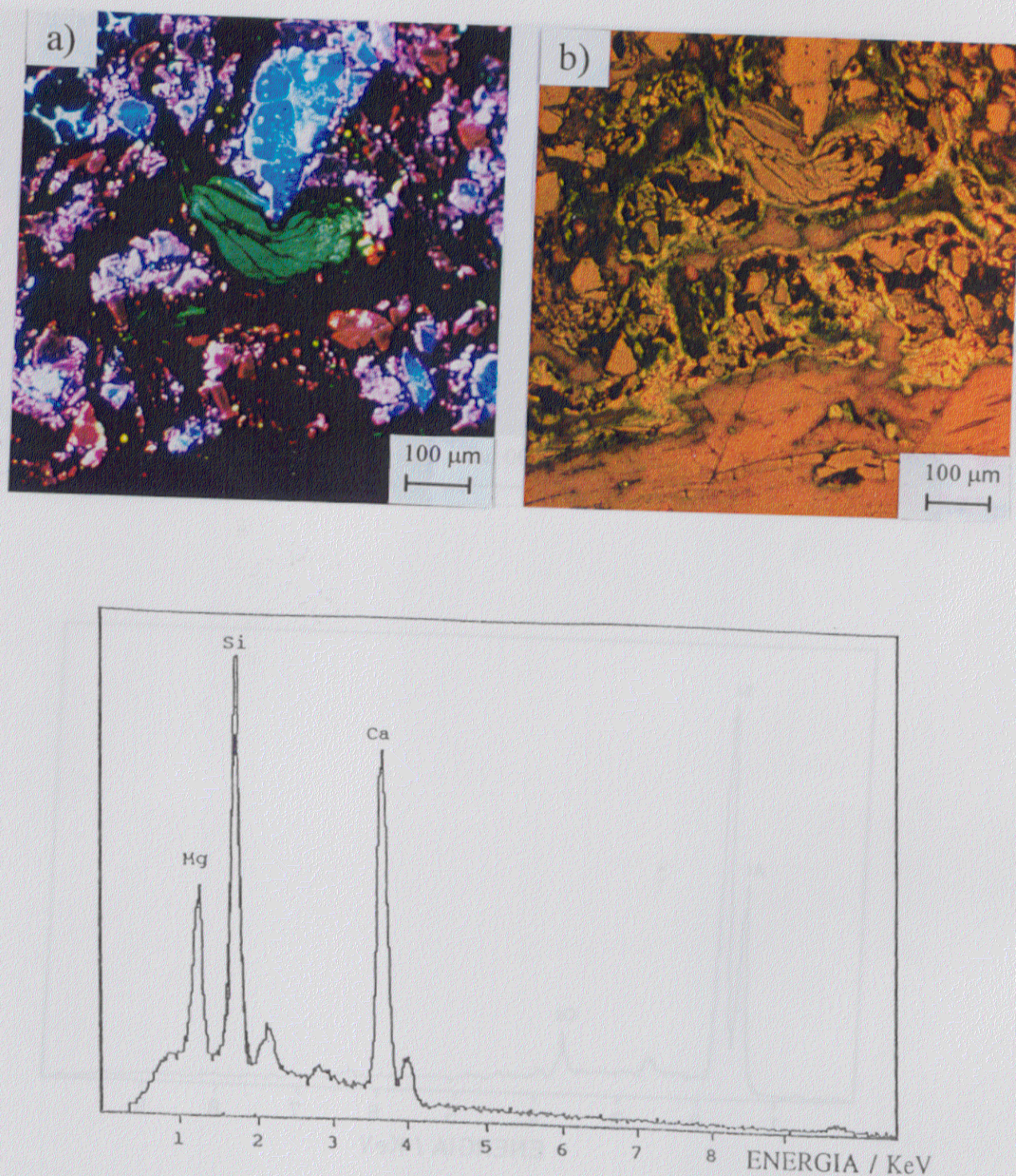


Figura 2.16. Micrografías obtenidas por CL (a) y MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de la zona localizada en el interior de las láminas de grafito que emiten CL. Probeta de material de MgO-C (A-84-A-16-0) tratada a 1450°C

En la presente tesis no se ha realizado una identificación mineralógica mediante difracción de Rayos X pero, se han comparado los colores y composición de las diferentes impurezas presentes en los grafitos de los materiales estudiados en este trabajo con los datos mineralógicos obtenidos por Karakus y Moore (181). La impureza que emite catodoluminiscencia roja (figura 2.14) es la forsterita (silicato de magnesio, Mg_2SiO_4); la impureza que emite catodoluminiscencia amarilla (figura 2.15) es la anortita (plagioclasa, aluminosilicato de calcio, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y la impureza que emite catodoluminiscencia verde (figura 2.16) es el diópsido (silicato de calcio y magnesio, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$).

Las impurezas presentes en las láminas de grafito de los materiales sin tratar térmicamente, identificadas como SiO_2 , Al_2O_3 , CaO y MgO (figura 2.17), no emiten CL.

Al tratar las probetas de MgO-C a la temperatura de 1450°C se observa que las láminas de grafito con similar morfología y aspecto que las láminas analizadas a temperatura ambiente para el mismo material, muestran CL en diferentes regiones del espectro visible (figuras 2.14-2.16). El análisis por EDX de estas láminas de grafito revela que presentan las mismas impurezas que las observadas en las láminas de grafito en los materiales de MgO-C y MgO-C-Al sin tratar y constituidos con las mismas materias primas e igual composición química (E-85-E-15-0, E-85-E-15-2.5 y E-85-E-15-5) (figura 2.17). Sin embargo, en materiales con aluminio y constituidos con las mismas materias primas e igual composición química tratados térmicamente a la misma temperatura (1450°C) que los materiales de MgO-C , no se observa luminiscencia en láminas de grafito con igual morfología y aspecto que las observadas en los materiales sin tratar, mostrándose mediante el análisis por EDX que dichas láminas de grafito presentan impurezas de Al_2O_3 , CaO , pero no muestran impurezas de SiO_2 (figura 2.18).

La emisión de CL por parte de las láminas de grafito en los materiales de MgO-C tratados a la temperatura de 1450°C y no a la temperatura de 1200°C se puede explicar en base a las temperaturas de formación de la primera fase líquida en los sistemas ternarios $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ y $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ superiores a 1200°C en todos los casos (182). Estas fases pueden dar lugar a una redistribución de las impurezas a alta temperatura que permita la posterior precipitación durante el enfriamiento de los aluminosilicatos que emiten CL

mencionados anteriormente o que se produzca un reordenamiento de los átomos pudiéndose introducir algún activador en la red cristalina.

La ausencia de emisión de CL por parte de las láminas de grafito de los materiales con aluminio metálico tratados a la misma temperatura (1450°C) que los materiales de MgO-C, y que contenían las mismas impurezas puede ser debida a que se produzca una reducción de la SiO₂ por el Al metálico. En este caso, se vería inhibida la formación de los aluminosilicatos mencionados anteriormente.

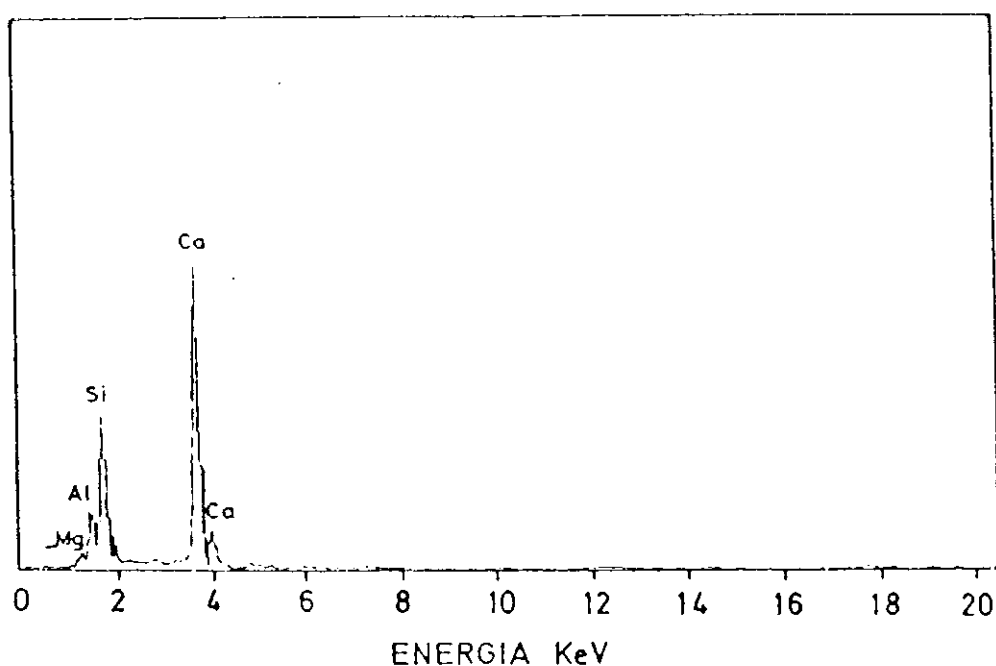


Figura 2.17. Análisis por EDX de las láminas de grafito de una probeta del material de MgO-C (E-85-E-15-0) sin tratar

A elevada temperatura se forman nuevas fases en los materiales de MgO-C-Al, alguna de las cuales emite luminiscencia de varias longitudes de onda. Una de estas nuevas fases es la espinela de magnesio y aluminio (MgAl₂O₄) que emite luminiscencia en las regiones verde, roja, azul, amarilla y blanca del espectro visible. En las figuras 2.19-2.23 se muestran las micrografías obtenidas por CL (a) y por MOLR (b) y el análisis por EDX de las distintas MgAl₂O₄ observadas en esta tesis. Las MgAl₂O₄ que emiten color verde, rojo, azul y

amarillo se forman en las zonas cercanas a la superficie y son estequiométricas (70% en masa de Al_2O_3 -30% en masa de MgO), mientras que la MgAl_2O_4 blanca se forma en el interior del material y no es estequiométrica, presentando proporciones de Al_2O_3 y MgO muy variables (30-80% en masa de Al_2O_3 - 70-20% en masa de MgO), como se pudo comprobar mediante el análisis por EDX (figura 2.23). El color que muestran algunas espinelas en estos materiales, está en concordancia con los colores obtenidos por otros autores en materiales de MgO (85% en masa)-C (15% en masa)-Al (5% en masa) (183) tratados en un horno en gradiente (1600-600°C) en flujo de Ar.

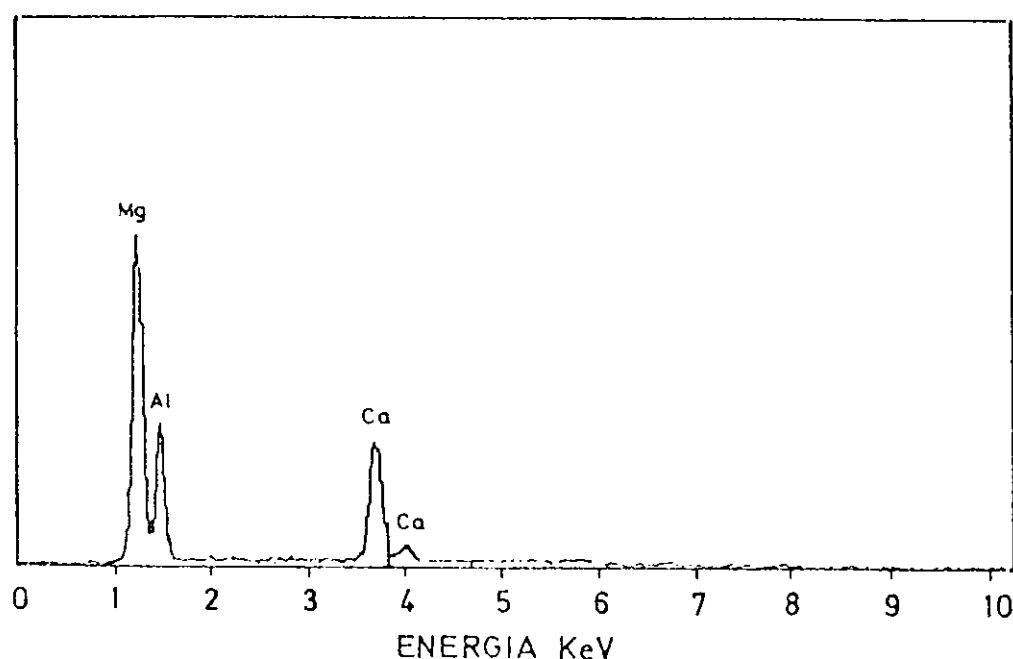


Figura 2.18. Análisis por EDX de las láminas de grafito de una probeta del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) tratada a 1450°C

Hummel y Sarver (184) estudian la catodoluminiscencia emitida por las espinelas (MgAl_2O_4), introduciendo en su red cristalina diferentes concentraciones de los iones Mn^{2+} y/o Fe^{3+} , comprobando que ésta puede presentar catodoluminiscencia de color verde como consecuencia de dichos iones (Mn^{2+} o Fe^{3+}) por separado, pero no por la actuación de ambos elementos a la vez. El ión Mn^{2+} reemplaza al ión Mg^{2+} en la estructura de la espinela, mientras que el ión Fe^{3+} reemplaza al ión Al^{3+} .

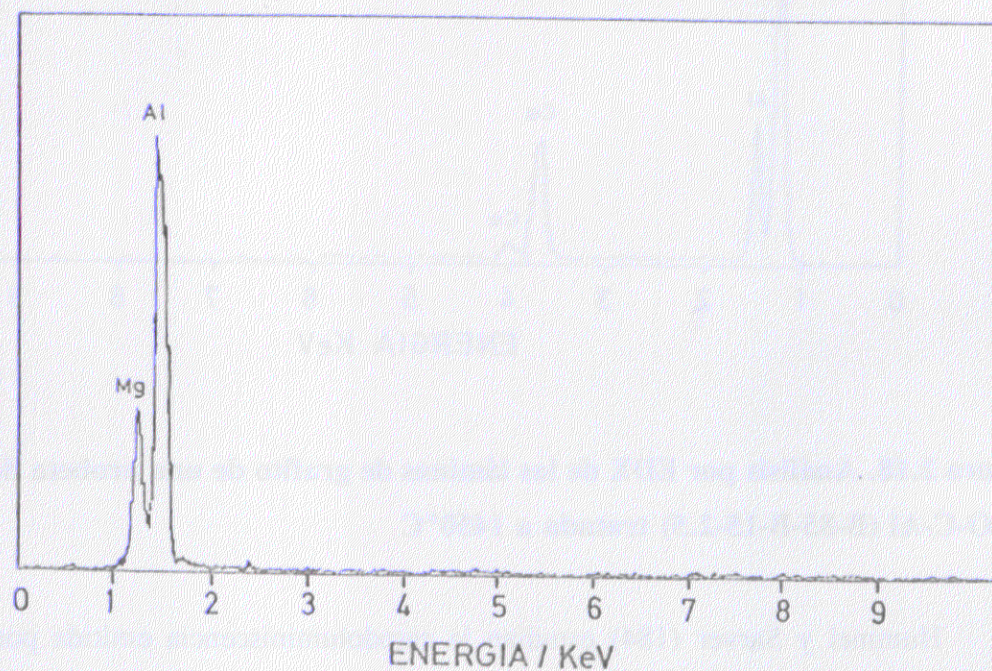
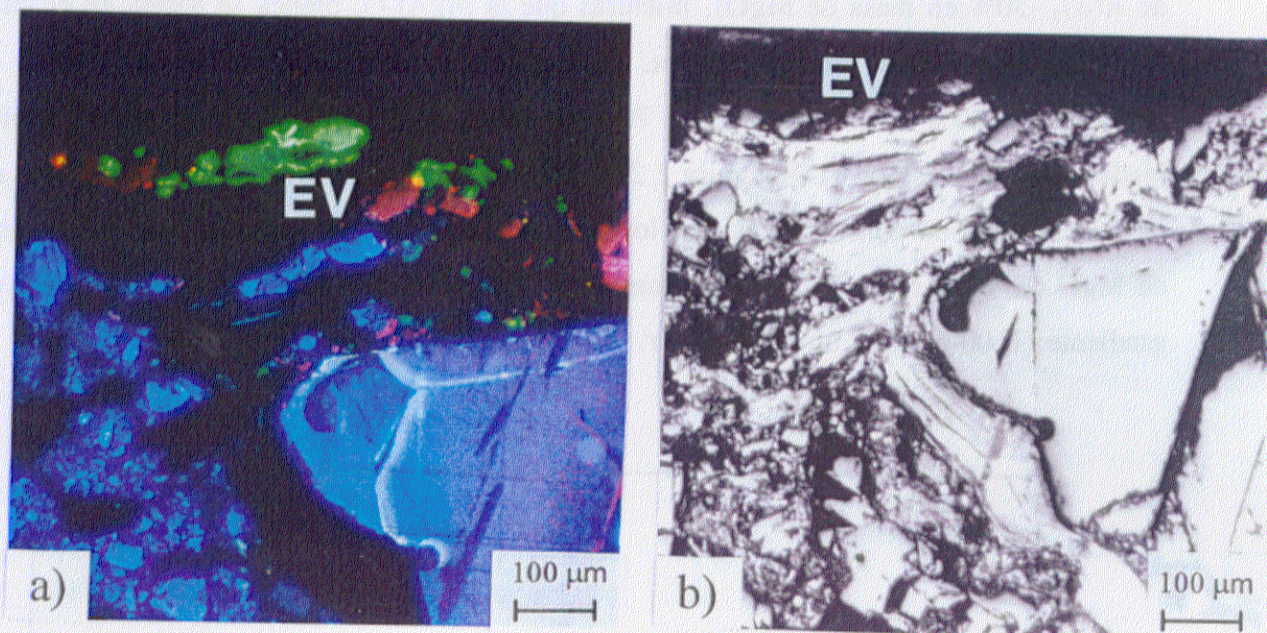


Figura 2.19. Micrografías obtenidas por CL (a) y MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de granos de MgAl_2O_4 de color verde (EV) formados en la superficie de una probeta del material de MgO-C-Al (G-88-E-12-5) tratada a 1450°C

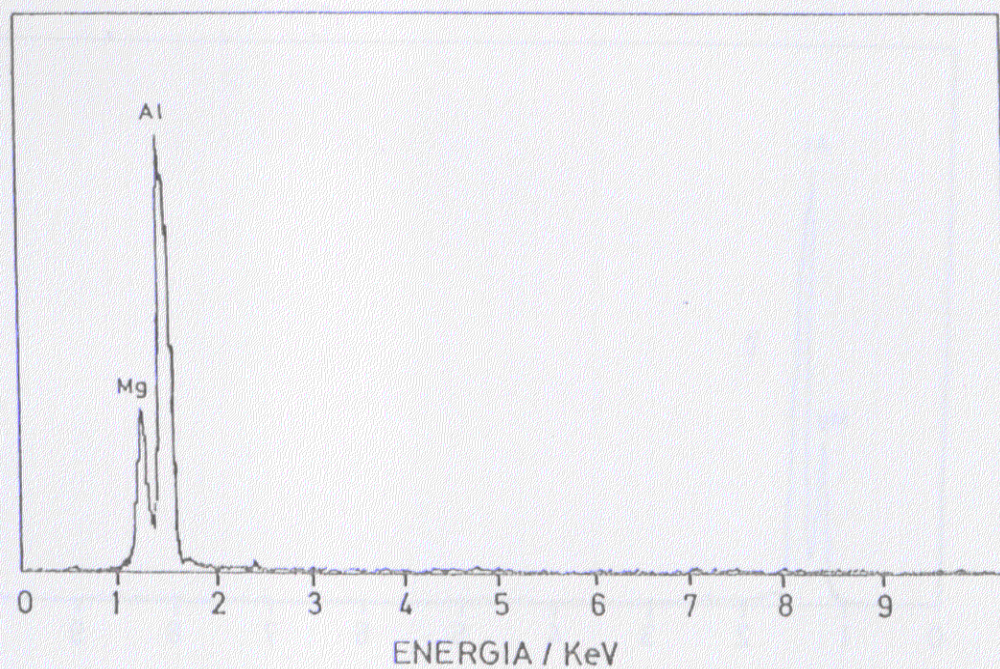
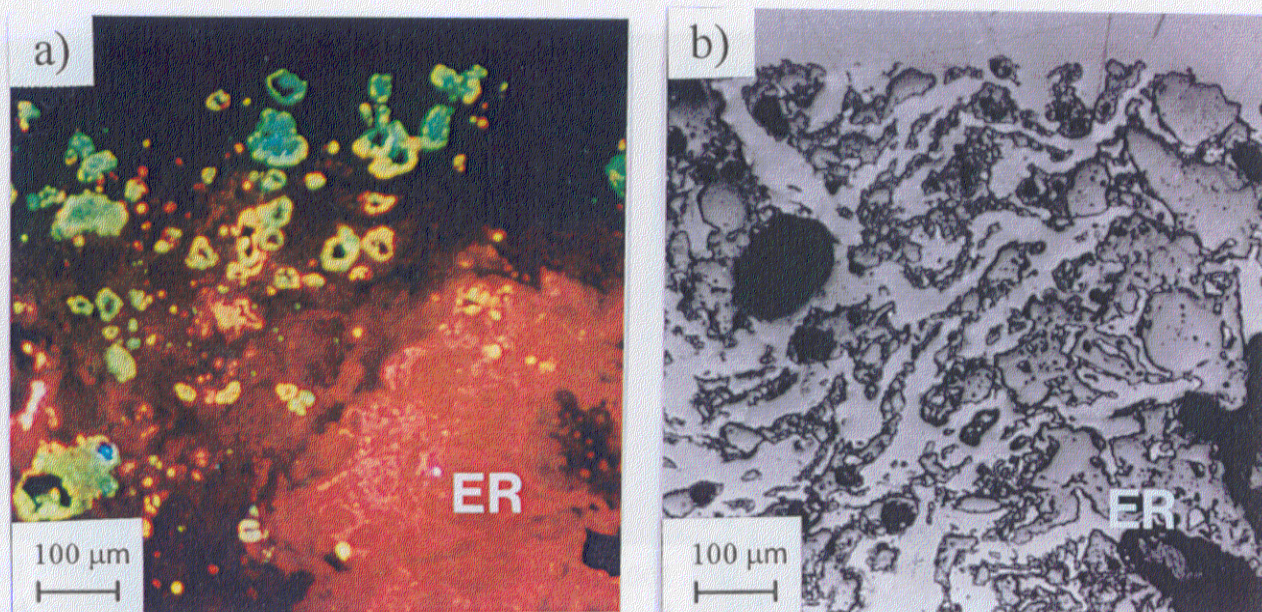


Figura 2.20. Micrografías obtenidas por CL (a) y MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de granos de MgAl_2O_4 de color rojo (ER) formados en la superficie de una probeta del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) tratada a 1450°C

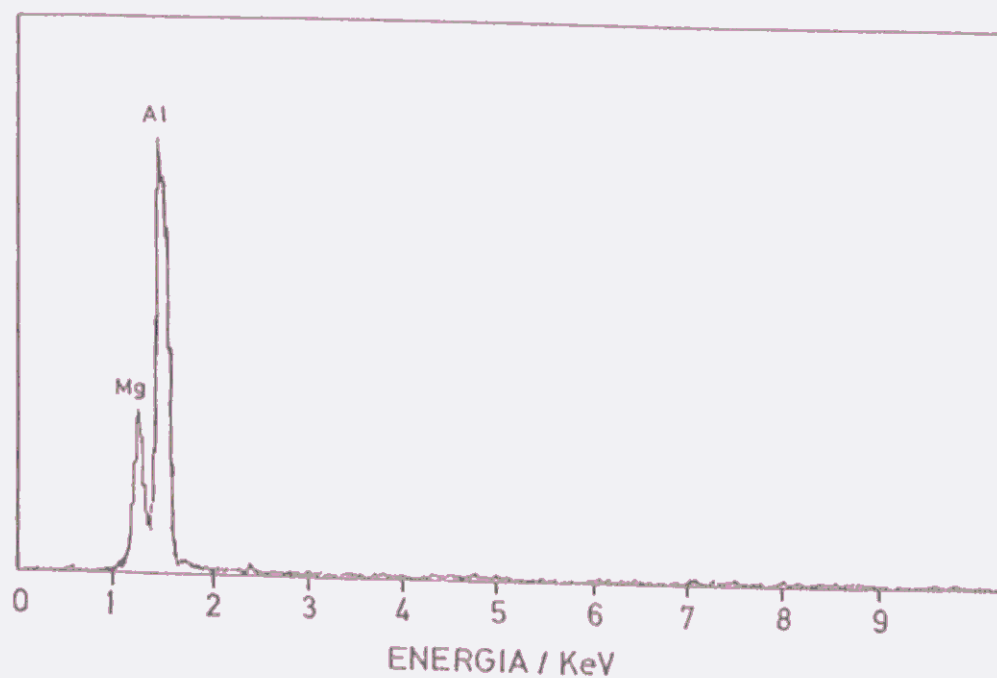
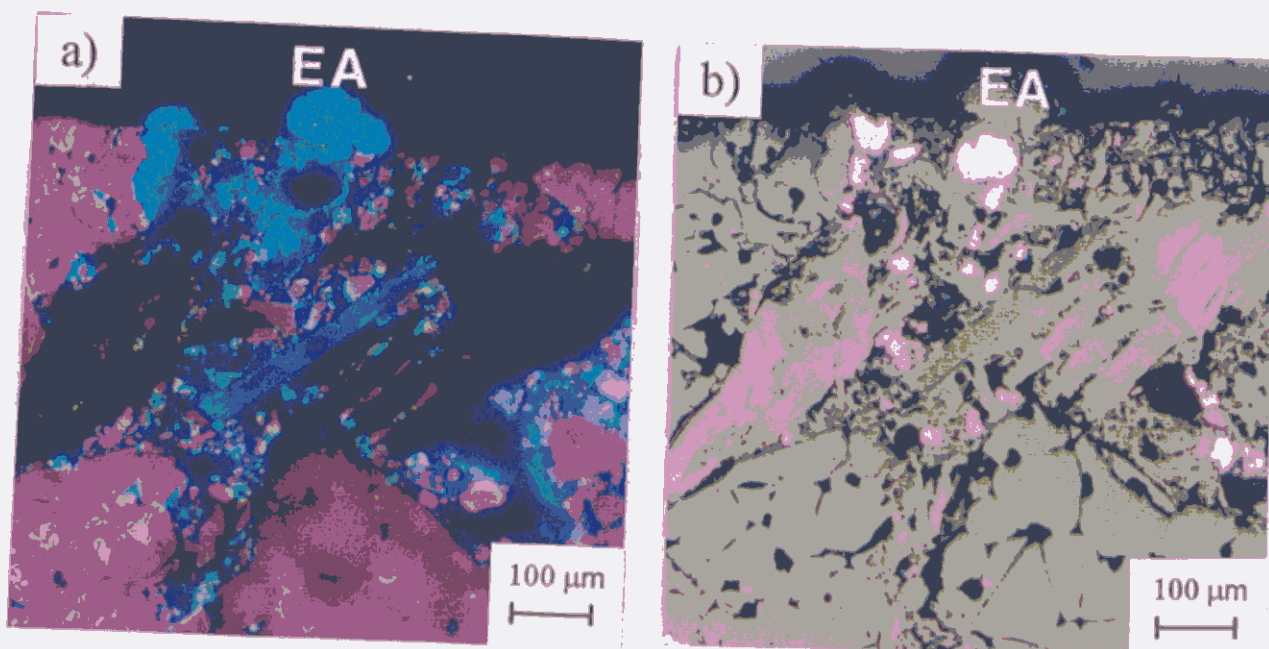


Figura 2.21. Micrografías obtenidas por CL (a) y MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de granos de MgAl_2O_4 de color azul (EA) formados en la superficie de una probeta del material de MgO-C-Al (F-88-E-12-5) tratada a 1000°C

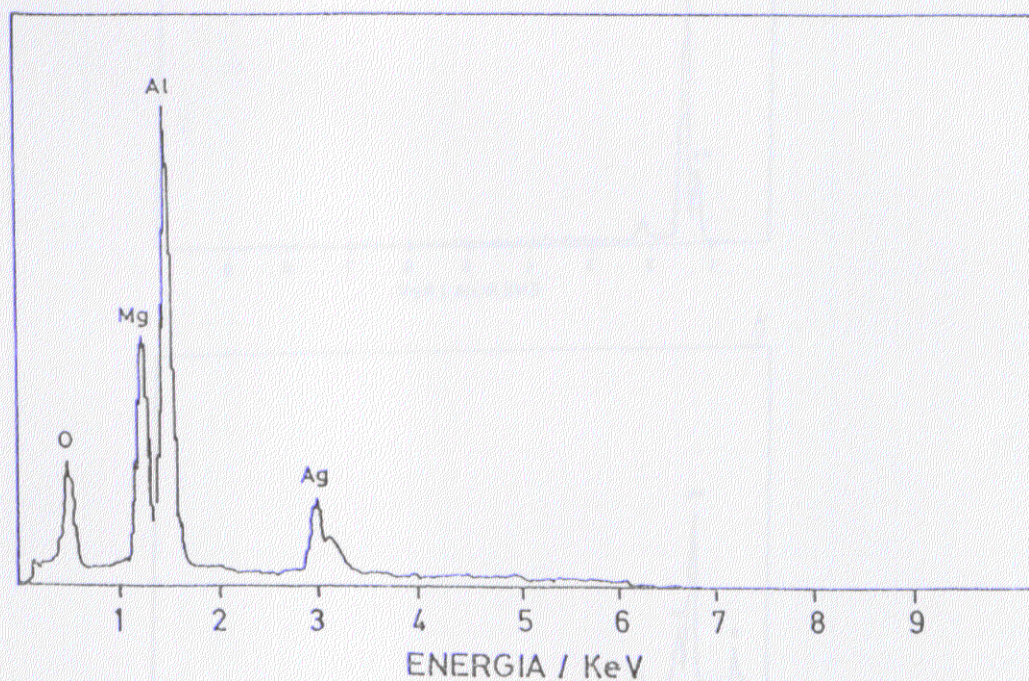
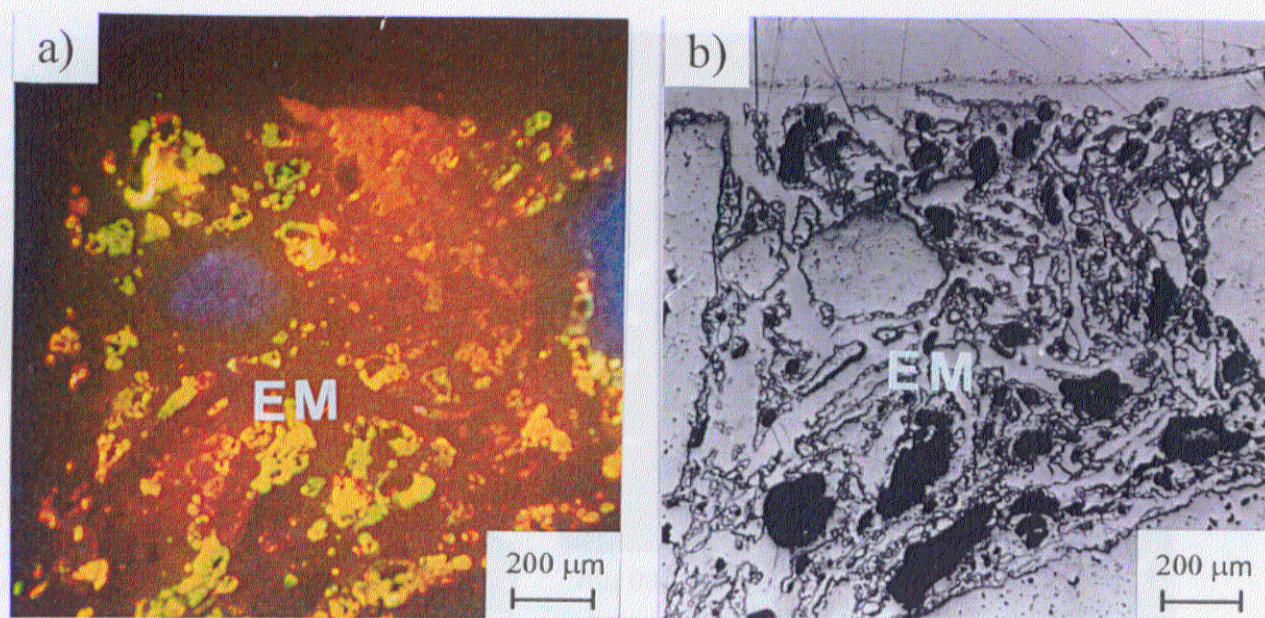


Figura 2.22. Micrografías obtenidas por CL (a) y MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de granos de MgAl_2O_4 de color amarillo (EM) formados en la superficie de una probeta del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) tratada a 1450°C

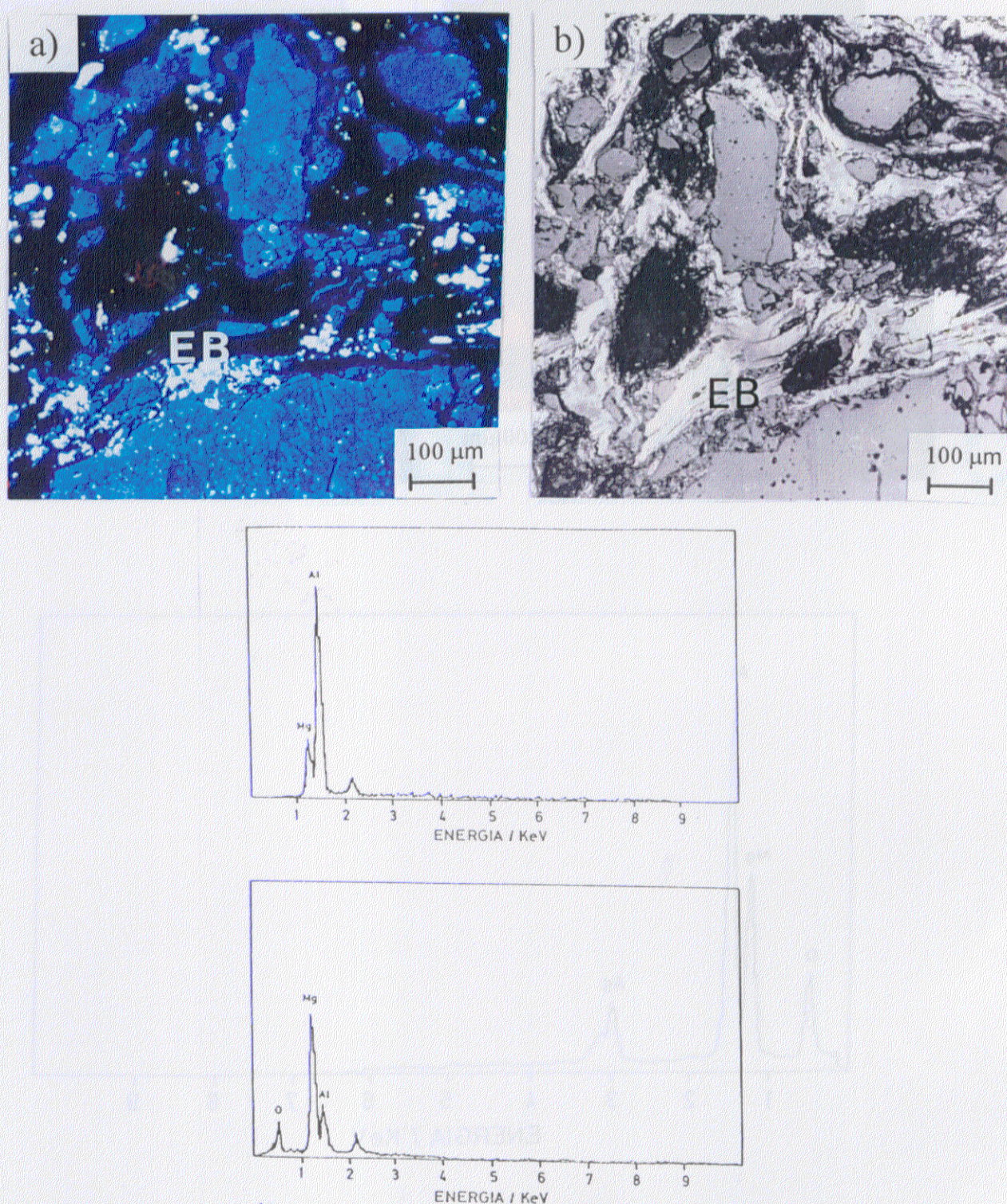


Figura 2.23. Micrografías obtenidas por CL (a) y MOLR (b) y los correspondientes análisis por EDX de granos de MgAl_2O_4 de color blanco (EB) formados en el interior de una probeta del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) tratada a 1450°C

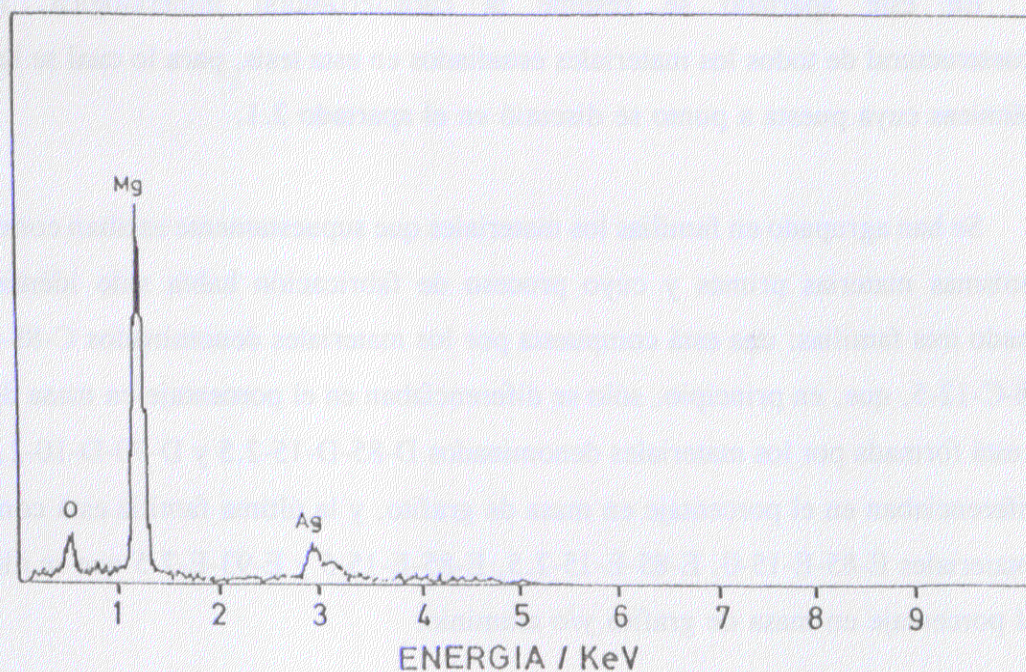
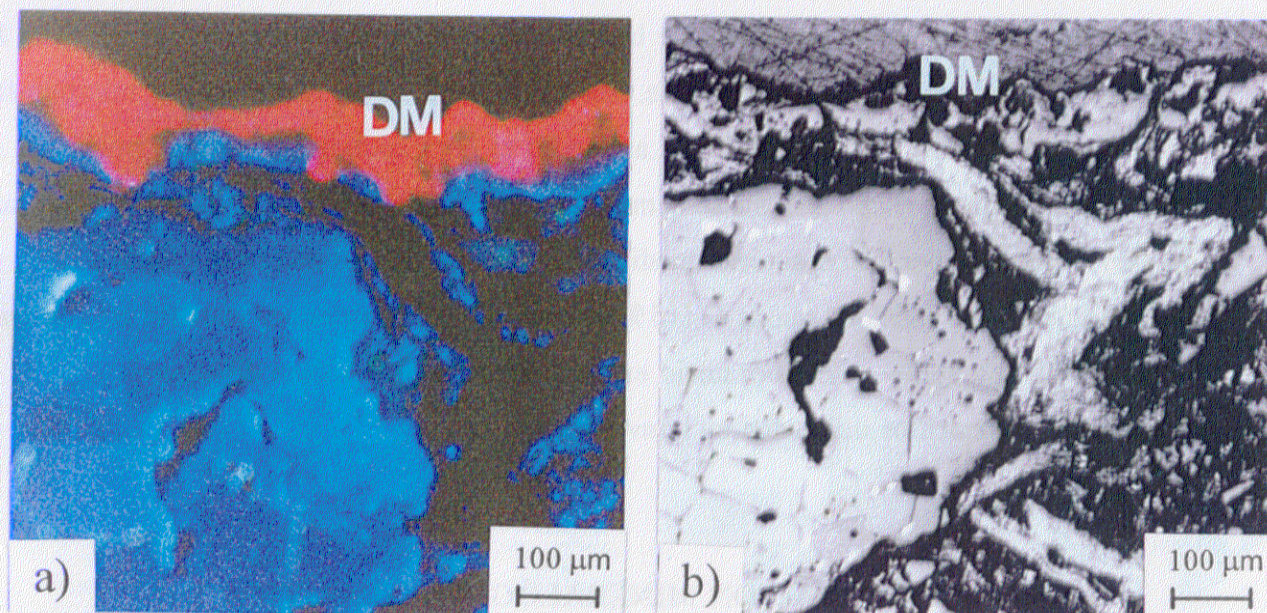


Figura 2.24. Micrografías obtenidas por CL (a) y MOLR (b) y el correspondiente análisis por EDX de la capa densa de MgO formada (DM) en la superficie de una probeta del material de MgO-C-Al (G-88-E-12-5) tratada a 1450°C

En materiales tratados a elevada temperatura se observa en algunas ocasiones una capa, continua o no, en la superficie de las probetas que emite catodoluminiscencia en las regiones azul y roja del espectro visible. En la figura 2.24 se muestran las micrografías obtenidas por CL (a) y por MOLR (b) así como el correspondiente análisis por EDX de dicha capa. Mediante dicho análisis se demuestra que se trata de una capa de MgO. Esta capa ha sido observada por otros autores mediante la técnica de catodoluminiscencia (183), en materiales de MgO (85 % en masa)-C (15 % en masa)-Al (5 % en masa) tratados en gradiente (1600-600°C) en ensayos de laboratorio en flujo de Ar y también en ensayos post-morten de ladrillos utilizados en convertidor.

2.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, ANALÍTICA Y MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS

En este apartado se resume la caracterización mineralógica, analítica y microestructural de todos los materiales estudiados en esta tesis, para lo cual se han utilizado las técnicas cuya puesta a punto se discutió en el apartado 2.1.

Se han agrupado en familias los materiales que supuestamente estaban constituidos por las mismas materias primas y cuyo proceso de fabricación había sido idéntico. Se han formado tres familias: una está compuesta por los materiales denominados C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5, que, en principio, sólo se diferenciaban en el porcentaje en masa de aluminio; otra está formada por los materiales denominados D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5, que sólo se diferenciaban en el porcentaje en masa de grafito, y la última familia está compuesta por los materiales E-85-E-15-0, E-85-E-15-2.5, E-85-E-15-5 y E-93-E-7-5 que se diferenciaban en el porcentaje en masa de grafito y/o aluminio.

2.2.1. Densidad y análisis mineralógico

La densidad volumétrica de los materiales estudiados en esta tesis se determinó por el método de Arquímedes (apartado 2.1.2.); los resultados se muestran en la tabla 2.IV.

Tabla 2.IV. Valores de densidades y porosidad total de todos los materiales estudiados en esta tesis

Nomenclatura	Densidad volumétrica (g/cm ³)	Porosidad total (% en volumen) Método conteo por puntos
A-84-A-16-0	2.90 ± 0.02	3.5 ± 0.1
B-85-B-15-2.5	2.91 ± 0.03	3.4 ± 0.3
C-88-C-12-2.5	2.91 ± 0.01	3.3 ± 0.2
C-88-C-12-5	2.91 ± 0.01	3.5 ± 0.1
D-90-D-10-2.5	2.92 ± 0.02	3.6 ± 0.2
D-85-D-15-2.5	2.90 ± 0.01	3.4 ± 0.1
E-85-E-15-0	2.93 ± 0.02	2.9 ± 0.2
E-85-E-15-2.5	2.92 ± 0.01	2.7 ± 0.2
E-85-E-15-5	2.91 ± 0.01	2.6 ± 0.2
E-93-E-7-5	3.01 ± 0.01	2.5 ± 0.1
F-88-E-12-5	2.94 ± 0.03	2.6 ± 0.3
G-88-E-12-5	2.96 ± 0.01	2.6 ± 0.1

Todos los materiales presentan valores de densidad semejantes, entre 2.90 y 2.96 g/cm³, excepto el material E-93-E-7-5 que muestra una densidad volumétrica ligeramente superior (3.01 g/cm³). En esta tabla también se muestra el porcentaje en volumen de porosidad total obtenida mediante el método de conteo por puntos (apartado 2.1.4.2.). Los materiales que presentan mayor porosidad inicial son, además de los materiales comerciales (A-84-A-16-0 y B-85-B-15-2.5), los materiales C-88-C-12-2.5, C-88-C-12-5, D-90-D-10-2.5 y D-85-D-15-2.5.

De acuerdo con las especificaciones suministradas por los fabricantes mostrada en la tabla 2.I (apartado 2.1.), los materiales con igual composición tendrían que tener iguales valores de densidades volumétricas, si tuvieran además igual porcentaje en volumen de porosidad. Por tanto, las diferencias entre las densidades volumétricas en estos materiales deberían ser función de la porosidad. Observando los materiales con igual composición, por

un lado los materiales B-85-B-15-2.5, D-85-D-15-2.5 y E-85-E-15-2.5 y por otro los materiales C-88-C-12-5, F-88-E-12-5 y G-88-E-12-5 se aprecia una disminución de los valores de la densidad volumétrica con el incremento de la porosidad.

La familia de materiales E-85-E-15-0, E-85-E-15-2.5, E-85-E-15-5 y E-93-E-7-5 que presentan materias primas iguales y el proceso de fabricación ha sido el mismo presentan valores de porosidad muy similares y sin embargo, el material E-93-E-7-5 presenta valores muy elevados de densidad volumétrica (tabla 2.IV). En estos materiales, los valores de densidad volumétrica es función de la composición, ya que el porcentaje en porosidad es similar y por tanto va a depender de los valores de densidades teóricas de las fases mayoritarias: la MgO ($\rho_{\text{teórica}} = 3.58 \text{ g/cm}^3$), el grafito ($\rho_{\text{teórica}} = 2.25 \text{ g/cm}^3$) y el aluminio ($\rho_{\text{teórica}} = 2.70 \text{ g/cm}^3$). En estos materiales se cumple esta relación, ya que el material que presenta un valor de densidad volumétrica mayor (E-93-E-7-5, tabla 2.IV), está constituido por un 93 % en masa de MgO y un 7 % en masa de grafito y como la densidad teórica de la MgO es mayor que la del grafito, el valor de densidad volumétrica en conjunto de dicho material aumenta.

Todos los materiales sin aditivo metálico presentaron difractogramas de Rayos X del mismo tipo que los de la figura 2.1 (apartado 2.1.2.), mostrando únicamente los picos de la MgO y el grafito. Todos los materiales con aluminio metálico presentaron difractogramas como los de la figura 2.2 (apartado 2.1.2.), mostrando los picos de la MgO, el grafito y el aluminio metal.

2.2.2. Caracterización analítica

2.2.2.1. Determinación de la pérdida de peso por eliminación de volátiles y del contenido en carbón

En la tabla 2.V se muestran las temperaturas a las cuales tienen lugar las reacciones de pirólisis y la oxidación del carbón residual y del grafito para cada uno de los materiales estudiados (picos de la figura 2.3, apartado 2.1.3.1.). En la misma tabla, se muestran los porcentajes de pérdida de peso debidos a la eliminación de volátiles obtenidos por análisis termogravimétrico, así como los porcentajes de pérdida de peso total obtenidos mediante los tratamientos térmicos en un horno (1000°C/24h) (apartado 2.1.3.1.) para todos los materiales y el porcentaje de ganancia de peso por la oxidación del Al. En la última columna de la tabla se muestra el contenido de C_{residual} + grafito de cada uno de los materiales, determinado de acuerdo con apartado 2.1.3.3.

2.2.2.2. Análisis químico

En la tabla 2.VI se muestran los análisis químicos de todos los materiales estudiados en la presente tesis. Las técnicas empleadas fueron las descritas en el apartado 2.1.3.2.

Todo el aluminio se consideró que estaba en forma metálica. Se es consciente que parte de ese Al podría aparecer como óxido tanto en la magnesia como en el grafito empleados como materias primas. Se puede evaluar el error que introduce esta asunción a partir de los contenidos en Al_2O_3 que contiene el material sin aluminio metálico E-85-E-15-0 y comparándolo con los materiales de su misma familia. En materiales que no contienen aluminio metal el contenido en Al_2O_3 es del orden del 0.14-0.20% en masa. Se puede considerar que el porcentaje en Al_2O_3 de los materiales que contienen aditivo metálico dentro de la familia con igual composición es de este mismo orden lo que proporcionaría una corrección para el Al metálico del orden de 0.07-0.10% en masa que se encuentra dentro de la variabilidad experimental (\sim 0.2-0.3% en masa, tabla 2.VI).

Una de las diferencias más importantes observada en la composición química de los materiales, es la presencia de B_2O_3 en tres de ellos (A-84-A-16-0, C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5). A su vez se observa que los materiales D-90-D-10-2.5 y D-85-D-15-2.5 son los materiales donde se ha empleado materias primas de mayor pureza, (contenido total en impurezas $< 1\%$ en masa). El contenido en SiO_2 varía entre un 0.65 y 0.99% en masa para todos los materiales, exceptuando a los materiales D-90-D-10-2.5 y D-85-D-15-2.5 (0.20-0.21% en masa) y la relación CaO/SiO_2 para todos los materiales es superior a 2, exceptuando a los materiales A-84-A-16-0 y E-85-E-15-0, cuya relación es inferior a 2.

Los materiales D-90-D-10-2.5 y D-85-D-15-2.5 pertenecientes a una misma familia presentan similares contenidos de impurezas. Los materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5 muestran pequeñas diferencias solamente en el contenido en Fe_2O_3 y en B_2O_3 . Respecto a la familia de los materiales E-85-E-15-0, E-85-E-15-2.5, E-85-E-15-5 y E-93-E-7-5 las diferencias más importantes se observan en el contenido en SiO_2 y en CaO .

Materiales con igual contenido en grafito y distinto contenido en MgO (E-85-E-15-2.5 y E-85-E-15-5) muestran diferencias respecto al contenido en SiO_2 y CaO . El material con mayor contenido en MgO presenta mayores contenidos en CaO y del mismo orden respecto al contenido en SiO_2 . Por tanto, parece que las impurezas de CaO se encuentran localizadas en mayor parte en la MgO , dato corroborado por el material E-93-E-7-5 perteneciente a la misma familia que tiene distinto contenido en grafito que los anteriores y mayor contenido en MgO y presenta a su vez mayor contenido en CaO . A su vez, el material E-93-E-7-5 presenta contenidos en SiO_2 menores que los dos materiales anteriores, por tanto parece que las impurezas de SiO_2 se encuentran localizadas en mayor parte en el grafito, aunque parte se encontrarán localizadas en la MgO .

Tabla 2.V. Temperaturas correspondientes a los picos exotérmicos (ATD), pérdida de peso por eliminación de volátiles (ATG), pérdida de peso total (ATG y ensayo de oxidación) y contenido en carbón para los materiales estudiados en esta tesis. La nomenclatura corresponde a la tabla 2.I, apartado 2.1.

Nomenclatura	Temperatura 1 ^{er} pico (°C)	Temperatura 2 ^o pico (°C)	Temperatura 3 ^{er} pico (°C)	Temperatura 4 ^o pico (°C)	Pérdida de peso total (%) Horno (1000°C/24h)	Ganancia de peso por oxidación del Al (%)	Pérdida de peso en volátiles (%) ATG	Contenido en Carbón (% en masa) (C _{residual} + grafito)
A-84-A-16-0	300 ± 5	520 ± 10	610 ± 5	990 ± 10	17.2 ± 0.3	--	1.8 ± 0.1	15.4 ± 0.5
B-85-B-15-2.5	300 ± 5	530 ± 10	730 ± 20	990 ± 10	16.0 ± 0.3	2.2	1.8 ± 0.3	16.4 ± 0.3
C-88-C-12-2.5	300 ± 5	460 ± 20	730 ± 10	940 ± 20	13.6 ± 0.2	2.6	2.4 ± 0.2	13.8 ± 0.2
C-88-C-12-5	280 ± 10	470 ± 10	720 ± 10	900 ± 10	10.1 ± 0.1	4.6	1.6 ± 0.1	13.1 ± 0.3
D-90-D-10-2.5	290 ± 10	430 ± 10	600 ± 10	820 ± 10	9.7 ± 0.2	2.6	2.3 ± 0.2	10.0 ± 0.2
D-85-D-15-2.5	300 ± 5	420 ± 10	590 ± 20	820 ± 10	14.1 ± 0.3	2.7	2.3 ± 0.3	14.4 ± 0.3
E-85-E-15-0	300 ± 5	470 ± 10	740 ± 10	920 ± 10	16.4 ± 0.2	--	1.9 ± 0.1	14.5 ± 0.2
E-85-E-15-2.5	300 ± 5	460 ± 5	740 ± 10	900 ± 20	14.0 ± 0.3	2.2	1.8 ± 0.2	14.4 ± 0.2
E-85-E-15-5	300 ± 5	470 ± 10	730 ± 10	920 ± 20	11.9 ± 0.2	3.9	1.6 ± 0.2	14.2 ± 0.2
E-93-E-7-5	300 ± 5	480 ± 5	720 ± 10	940 ± 10	5.5 ± 0.2	4.3	1.9 ± 0.3	7.9 ± 0.1
F-88-E-12-5	300 ± 5	480 ± 5	720 ± 10	960 ± 10	8.8 ± 0.2	3.2	1.2 ± 0.1	10.8 ± 0.5
G-88-E-12-5	300 ± 5	470 ± 10	750 ± 10	940 ± 10	10.5 ± 0.2	4.4	1.8 ± 0.2	13.1 ± 0.2

Tabla 2.VI. Composición química de los materiales estudiados en esta tesis

% en masa	A-84-A-16-0	B-85-B-15-2.5	C-88-C-12-2.5	C-88-C-12-5	D-90-D-10-2.5	D-85-D-15-2.5
C	15.4 ± 0.5	16.4 ± 0.3	13.9 ± 0.2	13.0 ± 0.3	10.0 ± 0.2	14.4 ± 0.3
Al	--	2.5 ± 0.2	2.9 ± 0.2	5.2 ± 0.2	2.9 ± 0.2	3.0 ± 0.2
SiO ₂	0.92 ± 0.09	0.70 ± 0.09	0.83 ± 0.08	0.79 ± 0.06	0.20 ± 0.02	0.21 ± 0.02
Fe ₂ O ₃	0.25 ± 0.07	0.20 ± 0.05	0.37 ± 0.05	0.24 ± 0.03	0.08 ± 0.02	0.08 ± 0.01
TiO ₂	0.011 ± 0.002	0.024 ± 0.008	0.004 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.023 ± 0.002	0.023 ± 0.001
Al ₂ O ₃	0.14 ± 0.04	-	-	-	-	-
CaO	1.36 ± 0.09	1.50 ± 0.09	1.67 ± 0.08	1.70 ± 0.04	0.55 ± 0.02	0.54 ± 0.03
MgO	81.8 ± 0.2	78.6 ± 0.5	80.3 ± 0.4	78.8 ± 0.3	86.2 ± 0.6	81.7 ± 0.3
Na ₂ O	0.026 ± 0.003	0.014 ± 0.003	0.002 ± 0.001	0.002 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.003 ± 0.001
K ₂ O	0.016 ± 0.005	0.007 ± 0.001	0.010 ± 0.002	0.010 ± 0.005	0.002 ± 0.001	0.003 ± 0.001
B ₂ O ₃	0.020 ± 0.007	--	0.021 ± 0.002	0.031 ± 0.002	-	-
Cr ₂ O ₃	0.022 ± 0.003	0.045 ± 0.007	0.05 ± 0.01	0.068 ± 0.007	0.011 ± 0.003	0.011 ± 0.002
MnO	0.015 ± 0.002	0.005 ± 0.001	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.010 ± 0.002	0.010 ± 0.001
ZrO ₂	0.020 ± 0.002	0.005 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.02 ± 0.01	0.020 ± 0.005
P ₂ O ₅	--	-	-	-	-	-

Tabla 2.VI. Composición química de los materiales estudiados en esta tesis (continuación)

% en masa	E-85-E-15-0	E-85-E-15-2.5	E-85-E-15-5	E-93-E-7-5	F-88-E-12-5	G-88-E-12-5
C	14.5 ± 0.2	14.4 ± 0.2	14.2 ± 0.2	7.9 ± 0.1	10.8 ± 0.5	13.1 ± 0.2
Al	-	2.5 ± 0.2	4.4 ± 0.3	4.8 ± 0.2	3.6 ± 0.2	5.0 ± 0.3
SiO ₂	0.95 ± 0.06	0.79 ± 0.03	0.70 ± 0.04	0.65 ± 0.07	0.99 ± 0.03	0.71 ± 0.03
Fe ₂ O ₃	0.25 ± 0.03	0.25 ± 0.04	0.27 ± 0.03	0.24 ± 0.03	0.17 ± 0.02	0.26 ± 0.02
TiO ₂	0.010 ± 0.002	0.014 ± 0.004	0.010 ± 0.005	0.010 ± 0.005	0.012 ± 0.003	0.010 ± 0.004
Al ₂ O ₃	0.20 ± 0.05	-	-	-	-	-
CaO	1.75 ± 0.05	1.82 ± 0.02	1.60 ± 0.03	1.85 ± 0.03	2.13 ± 0.04	1.59 ± 0.03
MgO	82.2 ± 0.3	80.1 ± 0.3	78.7 ± 0.3	84.4 ± 0.4	82.2 ± 0.3	79.2 ± 0.2
Na ₂ O	0.010 ± 0.004	0.008 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.010 ± 0.003	0.006 ± 0.001	0.004 ± 0.001
K ₂ O	0.010 ± 0.003	0.008 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.008 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0.06 ± 0.01	0.06 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.01
MnO	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01
ZrO ₂	0.02 ± 0.01	0.010 ± 0.005	0.010 ± 0.003	0.012 ± 0.002	0.016 ± 0.003	0.020 ± 0.004
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-

2.2.3. Caracterización microestructural

La caracterización microestructural se realizó por grupos de familias de materiales de acuerdo a lo descrito en el apartado 2.2. Todos los materiales presentaron gráficas N_G frente al tamaño de grano grueso (mm) de MgO similares a las mostradas en la figura 2.8 (apartado 2.1.4.3.), por tanto en este apartado sólo se mencionan para cada material los valores del tamaño medio de grano que corresponde al 50% acumulativo, y del tamaño máximo de grano.

2.2.3.1. Material A-84-A-16-0

En la figura 2.25 se muestran las micrografías (CL, apartado a; MOLR, apartado b) características de la microestructura del material A-84-A-16-0. Este material no contiene aluminio (tabla 2.VI) y presenta una porosidad inicial elevada (tabla 2.IV), distribuida de forma regular por toda la matriz (figura 2.25). Este material está formado por granos de MgO sinterizada porosa, siendo el tamaño máximo de grano grueso de 5.5 mm y el tamaño medio de 1.7 mm, no observándose granos de MgO electrofundida. Se observa que los granos gruesos de MgO emiten luminiscencia azul, mientras que los granos finos emiten luminiscencia azul y/o roja (figura 2.25.a). También se observaron algunos granos gruesos de MgO donde se aprecia vidrio en los bordes de grano que emiten luminiscencia amarilla (figura 2.13.a, apartado 2.1.4.6.1.). Por microscopía óptica no se aprecia ninguna diferencia con el resto de los granos gruesos del material (figura 2.13.b). Esto puede estar relacionado directamente con la cantidad de impurezas acumuladas en los granos de MgO donde se observa la luminiscencia amarilla.

Con respecto al grafito, se pueden observar tamaños muy diferentes desde 50-100 μm los más pequeños, hasta 1.2 mm los más grandes (figura 2.25.b) y se observa una excelente distribución de esta fase en la matriz.

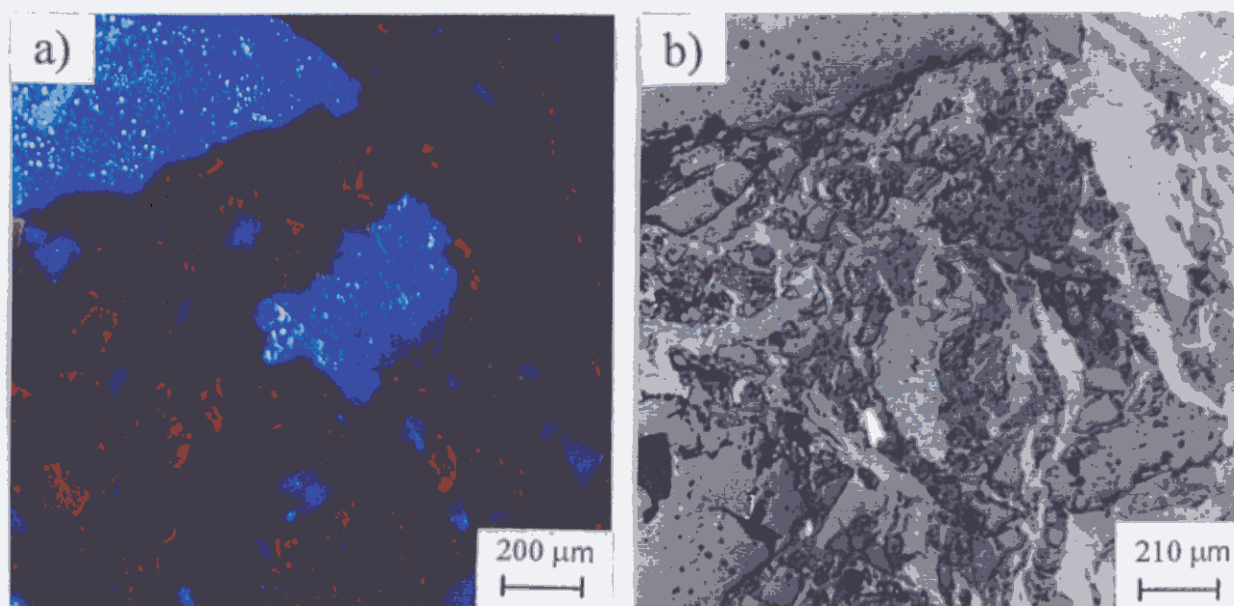


Figura 2.25. Micrografías características de la microestructura del material A-84-A-16-0 sin tratar. a) CL, b) MOLR

2.2.3.2. Material B-85-B-15-2.5

En la figura 2.26 se muestran las micrografías (MOLR) características de la microestructura del material B-85-B-15-2.5. La porosidad que presenta este material es elevada (tabla 2.IV) y está distribuida de forma regular por toda la matriz (figura 2.26.b). Este material está formado mayoritariamente por granos porosos de MgO sinterizada y se observan algunos, pero escasos, granos de MgO electrofundida (figura 2.26.b) de tamaño variable, comprendido entre $200\ \mu\text{m}$ y $1.6\ \text{mm}$. El tamaño máximo de grano grueso de MgO es de $7.5\ \text{mm}$ y el tamaño medio es de $2\ \text{mm}$. En este material, tanto los granos finos como los gruesos de MgO emiten catodoluminiscencia azul (figura 2.10.a, apartado 2.1.4.6.1.).

El tamaño del grafito está comprendido entre $100\text{-}500\ \mu\text{m}$ y el del aluminio metal entre $30\text{-}150\ \mu\text{m}$ (figura 2.26.b). Se observa una homogénea distribución del aluminio metal en la matriz, y existen contactos entre los granos finos de MgO, el grafito y el aluminio.

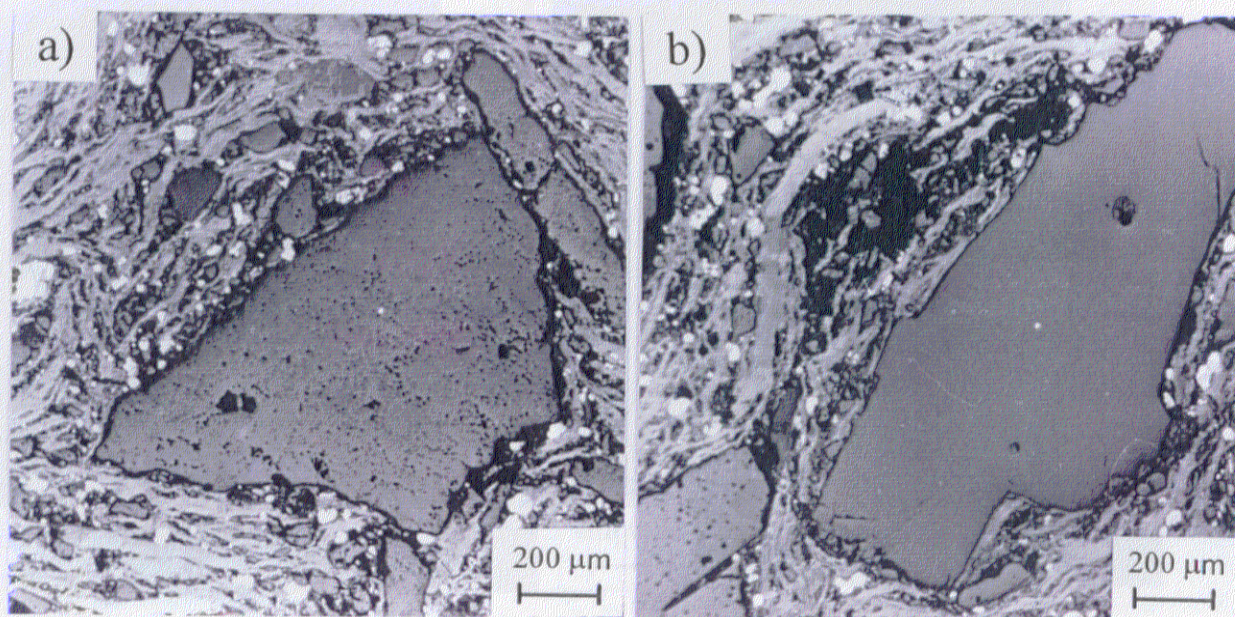


Figura 2.26. Micrografías (MOLR) características de la microestructura del material B-85-B-15-2.5 sin tratar

2.2.3.3. Materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5

En las figuras 2.27-2.28 se muestran las micrografías (MOLR) características de la microestructura de la familia de materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5. La microestructura de ambos materiales es similar en cuanto a los tamaños de las fases y la morfología, si bien la matriz de ambos materiales es muy distinta. Estos materiales están formados por granos gruesos de MgO sinterizada, diferenciándose dos tipos (figura 2.27), siendo uno de ellos más poroso (figura 2.27.b). No se han observado diferencias en cuanto al tamaño de grano grueso para ambos materiales. El tamaño máximo de grano grueso es de 6.5 mm y el tamaño medio es de 1.6 mm para los dos materiales. En ninguno de estos materiales se observan granos de MgO electrofundida. Estos materiales presentan granos gruesos de MgO que emiten luminiscencia roja y granos finos que emiten catodoluminiscencia roja y/o azul (figura 2.11.a, apartado 2.1.4.6.1.). Los análisis químicos de estos materiales (tabla 2.VI) muestran una mayor proporción de impurezas de MnO y Cr₂O₃, que estaría de acuerdo con la coloración roja que presentan los granos de MgO en estos materiales.

Los tamaños de grafito y de los granos de aluminio metal están comprendidos entre 100-600 μm y 30-300 μm respectivamente (figuras 2.27-2.28). El material C-88-C-12-2.5 presenta una matriz muy heterogénea, observándose zonas donde el material es muy compacto con una homogénea distribución del grafito y el aluminio en la matriz y donde existen contactos entre las diferentes fases (figura 2.28.a), y zonas donde el material es muy poroso y no existen contactos (figura 2.28.b). Sin embargo el material C-88-C-12-5 no presenta estas irregularidades en la matriz, siendo su microestructura similar a la mostrada en la figura 2.28.a para el caso del material C-88-C-12-2.5. Ambos materiales presentan una elevada porosidad (tabla 2.IV) el material C-88-C-12-2.5 la tiene distribuida irregularmente por toda la matriz (figura 2.28).

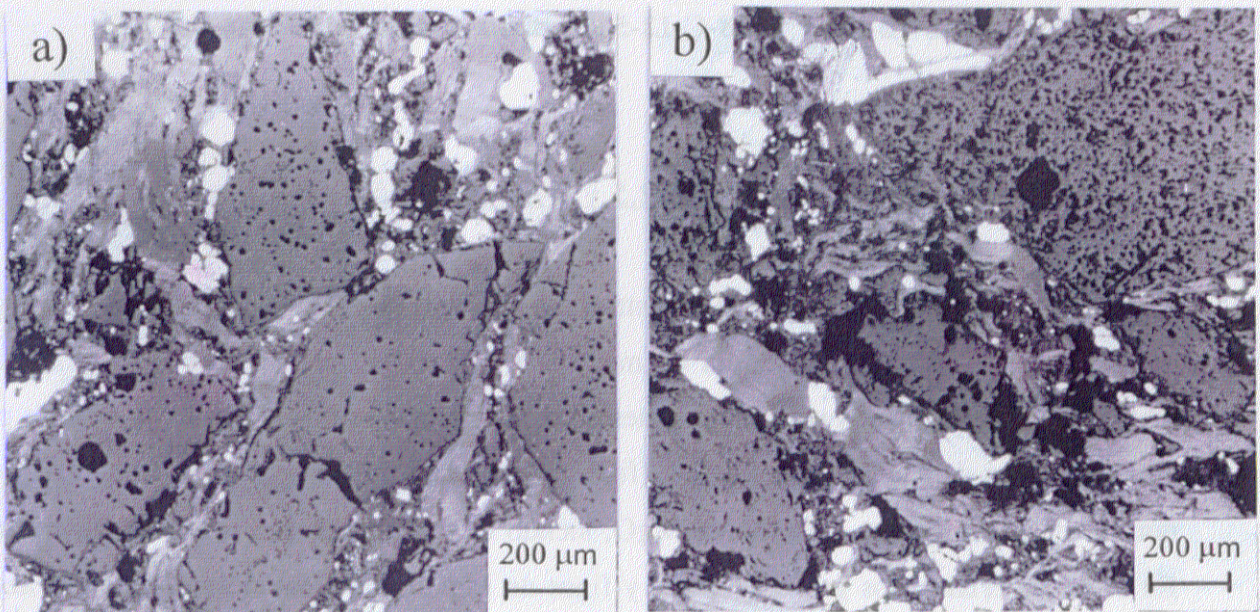


Figura 2.27. Micrografías (MOLR) que muestran los granos característicos de MgO de la familia de materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5 sin tratar.

a) Material C-88-C-12-2.5

b) Material C-88-C-12-5

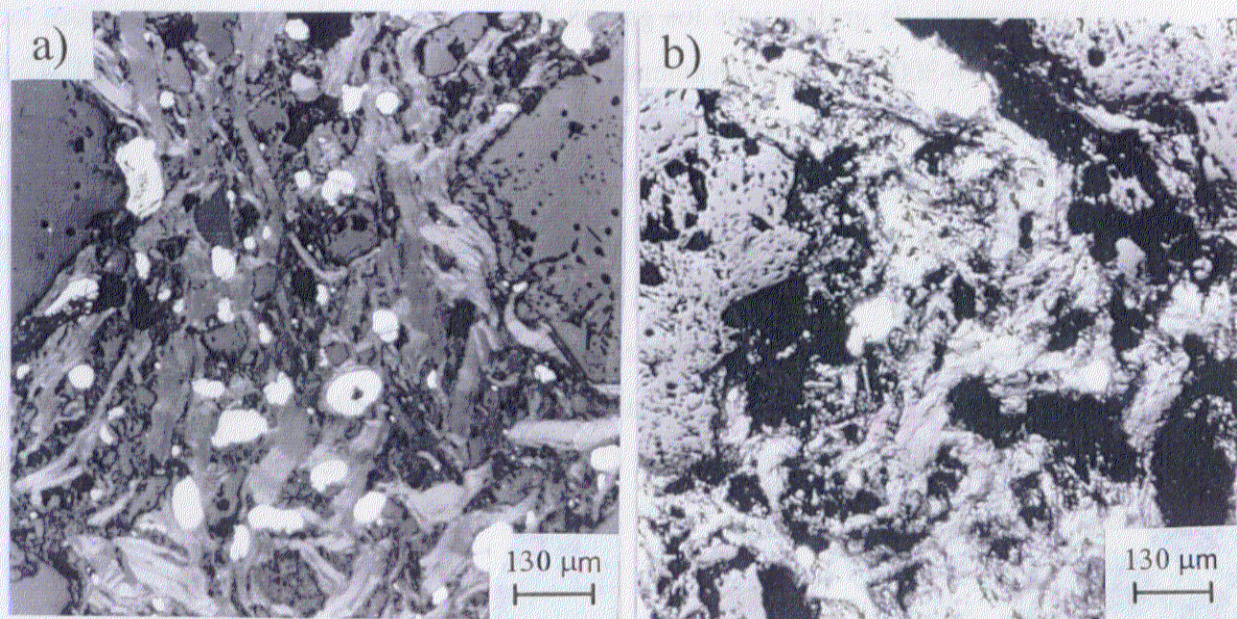


Figura 2.28. Micrografías (MOLR) características de la matriz de la familia de materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5 sin tratar. Material C-88-C-12-2.5

2.2.3.4. Materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5

En las figuras 2.29-2.30 se muestran las micrografías (CL y MOLR) características de la microestructura de la familia de materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5. Estos materiales están formados por granos gruesos de MgO sinterizada y se observan algunos pero escasos granos de MgO electrofundida (figura 2.30). Los dos materiales presentan idéntico tamaño de grano grueso y medio de MgO, siendo de 4 mm y de 1.5 mm respectivamente. En estos materiales, los granos gruesos y finos de MgO emiten catodoluminiscencia azul y algunos granos finos emiten luminiscencia roja (figura 2.29.a).

El tamaño del grafito está comprendido entre 100-400 μm y se observan granos de aluminio metal de diferentes tamaños (30-700 μm) y con formas irregulares (figura 2.30). La distribución y tamaño del aluminio en la matriz es muy irregular existiendo zonas donde existe exceso de aluminio y de tamaño grande (400-700 μm) (figura 2.30.a) y zonas donde la distribución del aluminio es mejor y tiene un tamaño de grano pequeño (30-130 μm) (figura 2.30.b). No se observan contactos entre las diferentes fases y son materiales que

muestran elevada porosidad (tabla 2.IV), distribuida de forma homogénea por toda la matriz (figura 2.30).

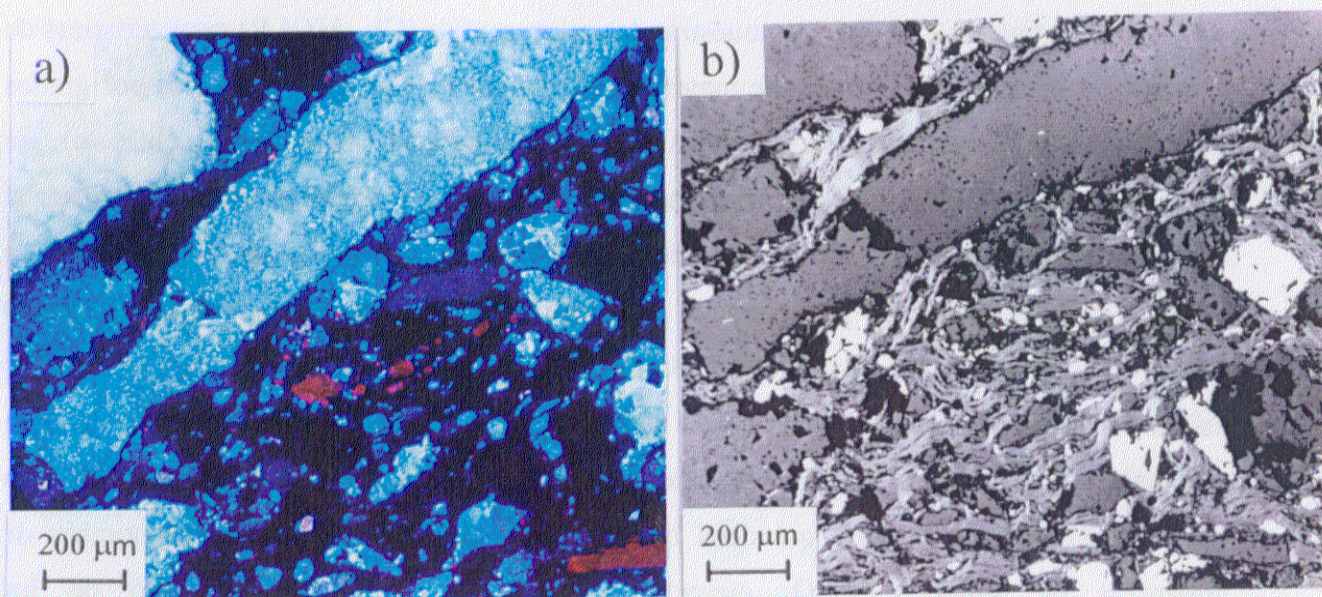


Figura 2.29. Micrografías características de la microestructura de la familia de materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5 sin tratar. Material D-85-D-15-2.5.

a) CL, b) MOLR

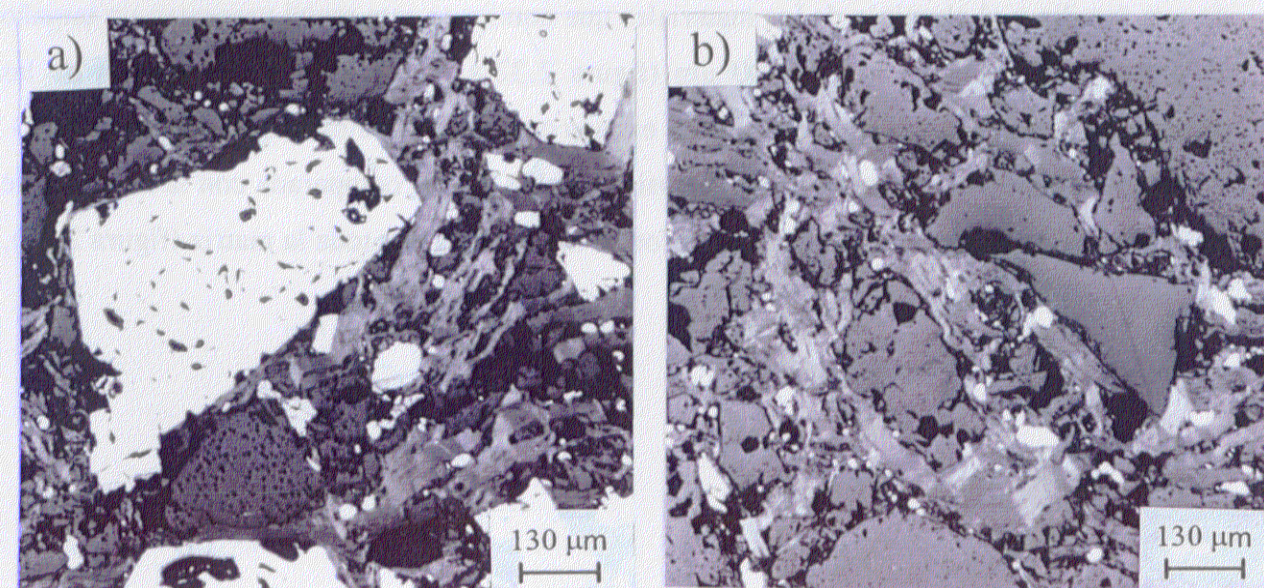


Figura 2.30. Micrografías (MOLR) características de la matriz de la familia de materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5 sin tratar. Material D-90-D-10-2.5

2.2.3.5. Materiales E-85-E-15-0, E-85-E-15-2.5, E-85-E-15-5 y E-93-E-7-5

En las figuras 2.31-2.32 se muestran las micrografías (CL, MOLR) características de la microestructura de esta familia de materiales. Estos materiales están formados por granos gruesos de MgO sinterizada, siendo todos de la misma calidad (figura 2.32.a, b, c, d). En ninguno de estos materiales se observan granos de MgO electrofundida. El material E-93-E-7-5 presenta un tamaño máximo de grano grueso de 5.5 mm y un tamaño medio de 1.6 mm, el material E-85-E-15-0 presenta un tamaño máximo de grano de 6 mm y un tamaño medio de 1.7 mm y los materiales E-85-E-15-2.5 y E-85-E-15-5 presentan un tamaño máximo de grano de 6.5 mm y un tamaño medio de 1.6 y 1.7 mm respectivamente. En estos materiales, los granos gruesos y finos de MgO emiten catodoluminiscencia roja (figura 2.31.a). Los análisis químicos de estos materiales muestran una proporción de impurezas de MnO y Cr₂O₃ elevadas (tabla 2.VI), como en el caso de los materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5, que estaría de acuerdo con la coloración roja que muestran los granos de MgO en estos materiales.

El grafito tiene un tamaño comprendido entre 100-500 μm para todos los materiales de esta familia y el aluminio de los materiales que contienen este metal presentan un tamaño de grano comprendido entre 30-200 μm (figura 2.32.a, b, c, d). La distribución de las distintas fases en la matriz es homogénea y existen contactos entre dichas fases (figura 2.32). Todos estos materiales presentan baja porosidad (tabla 2.IV), comparada con la del resto de los materiales estudiados, y distribuida de forma homogénea por toda la matriz (figura 2.32).

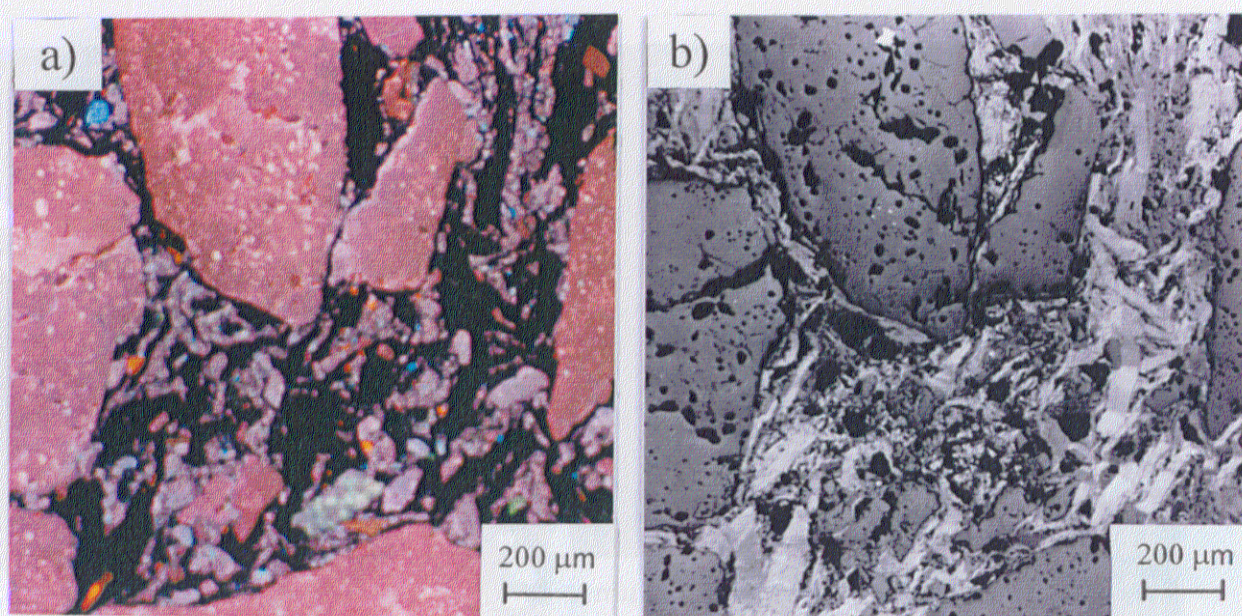


Figura 2.31. Micrografías características de la microestructura de la familia de materiales E-85-E-15-0, E-85-E-15-2.5, E-85-E-15-5 y E-93-E-7-5 sin tratar. Material E-85-E-15-0. a) CL, b) MOLR

2.2.3.6. Material F-88-E-12-5

En las figuras 2.33-2.34 (CL y MOLR) se muestran las micrografías características de la microestructura del material F-88-E-12-5. Este material está formado por granos porosos de MgO sinterizada y no se observan granos de MgO electrofundida (figura 2.34), siendo el tamaño máximo de grano grueso de 5 mm y el tamaño medio de 1.9 mm. En este material, tanto los granos finos como los gruesos de MgO emiten catodoluminiscencia roja (figura 2.33.a), debido al mayor porcentaje de impurezas en MnO y Cr_2O_3 (tabla 2.VI).

Los tamaños del grafito y de los granos de aluminio están comprendidos entre 100-500 μm y 30-200 μm respectivamente (figura 2.34). La distribución de las fases en la matriz es homogénea y existen contactos entre dichas fases (figura 2.34). La porosidad inicial que presenta el material es baja (tabla 2.IV) distribuida de forma homogénea por toda la matriz.

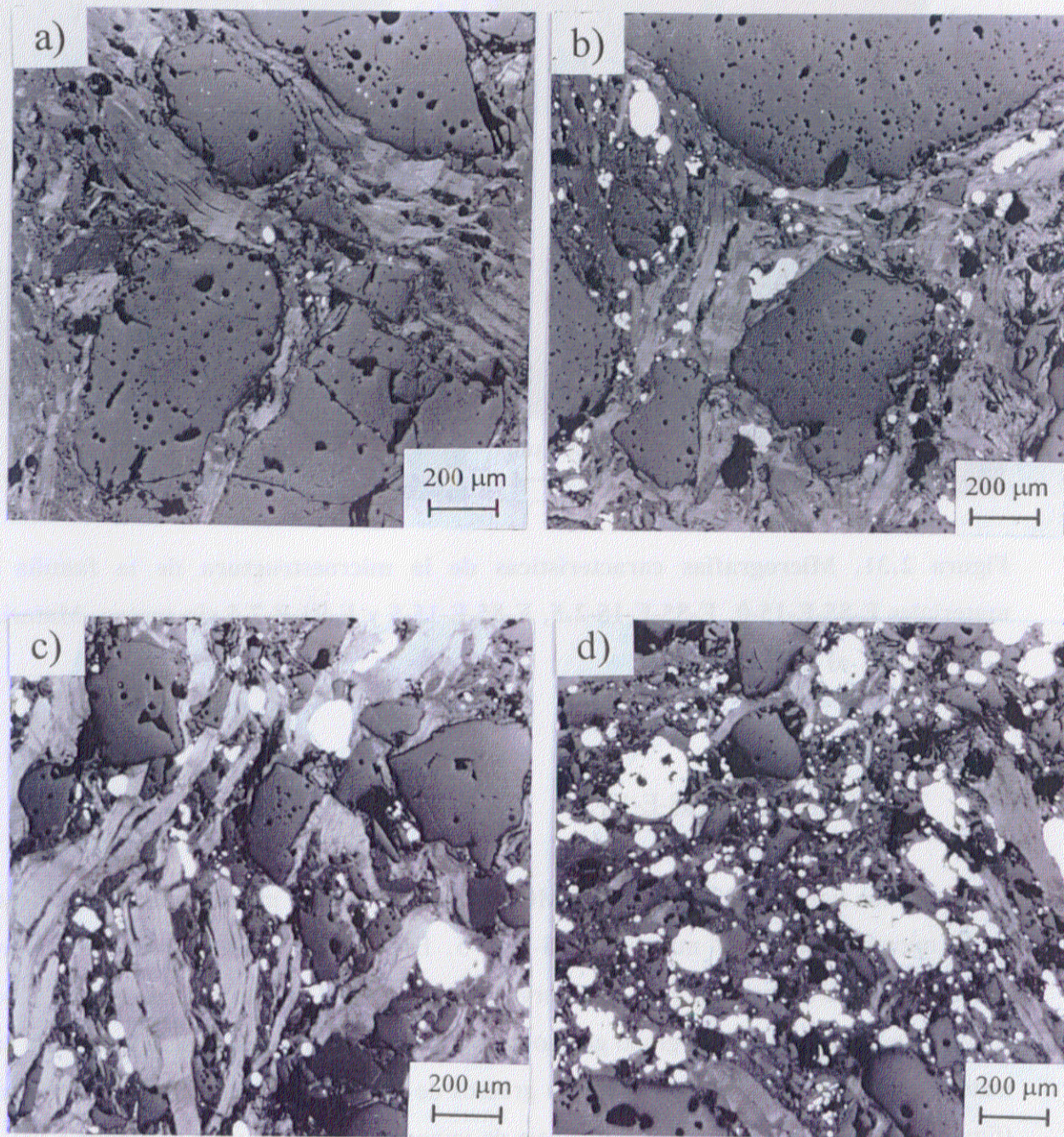


Figura 2.32. Micrografías (MOLR) características de la matriz de la familia de materiales E-85-E-15-0, E-85-E-15-2.5, E-85-E-15-5 y E-93-E-7-5 sin tratar.

a) Material E-85-E-15-0, b) material E-85-E-15-2.5, c) material E-85-E-15-5 y d) material E-93-E-7-5

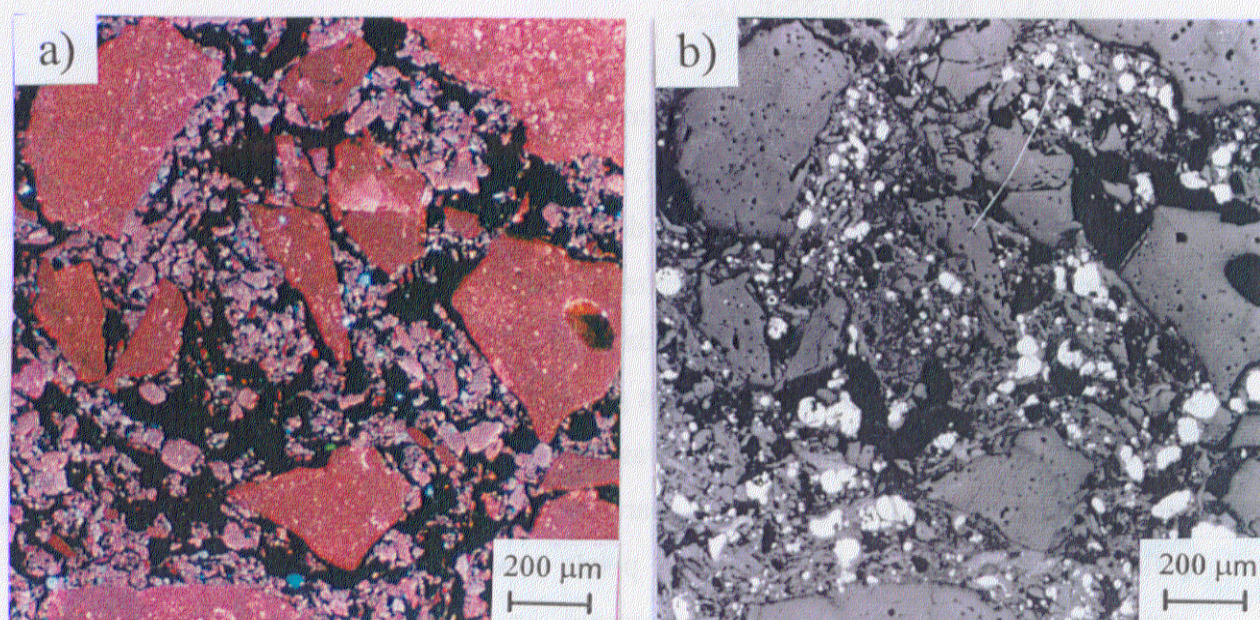


Figura 2.33. Micrografías características de la microestructura del material F-88-E-12-5 sin tratar. a) CL, b) MOLR

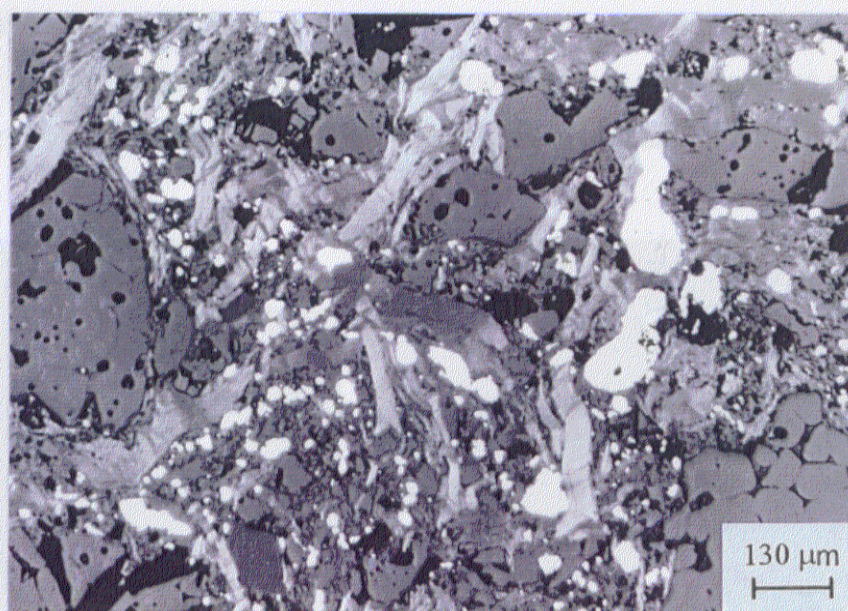


Figura 2.34. Micrografía (MOLR) característica de la matriz del material F-88-E-12-5 sin tratar

2.2.3.7. Material G-88-E-12-5

En las figuras 2.35-2.36 se muestran las micrografías (MOLR) características de la microestructura del material G-88-E-12-5. Este material está formado por granos porosos de MgO sinterizada y se observan granos de MgO electrofundida (figura 2.35). El tamaño máximo de grano grueso de MgO sinterizada es de 4.5 mm y el tamaño medio de 1.5 mm. El tamaño de grano de MgO electrofundida varía desde 700 μm (figura 2.35.a) hasta 1.8 mm (figura 2.35.b). En este material, tanto los granos finos como los gruesos de MgO sinterizada emiten catodoluminiscencia roja, mientras que los granos de MgO electrofundida emiten catodoluminiscencia azul (figura 2.12, apartado 2.1.4.6.1.). La catodoluminiscencia roja que emiten los granos de MgO sinterizada puede proceder de una mayor concentración de impurezas de MnO y Cr_2O_3 en dichos granos, ya que este material presenta un elevado porcentaje en masa de estos óxidos tal y como se observa en el análisis químico realizado a este material (tabla 2.VI).

Los tamaños del grafito y de los granos de aluminio están comprendidos entre 100-500 μm y 30-200 μm respectivamente (figura 2.36). La distribución de las fases en la matriz es homogénea y existen contactos entre dichas fases (figura 2.36). La porosidad inicial que presenta el material es baja (tabla 2.IV) distribuida de forma homogénea por toda la matriz.

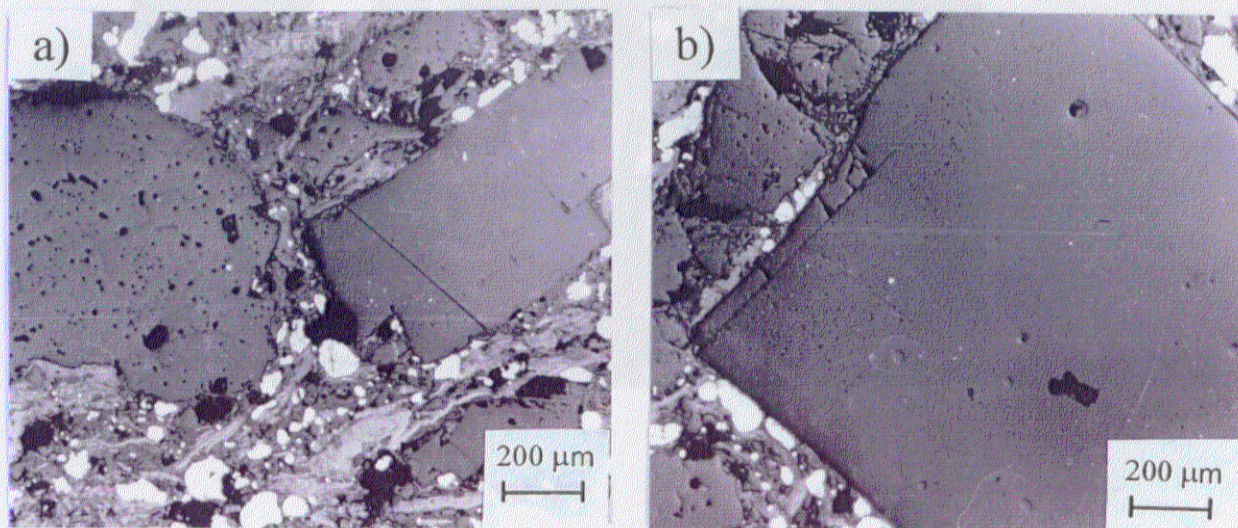


Figura 2.35. Micrografías (MOLR) que muestran los granos característicos de MgO del material G-88-E-12-5 sin tratar

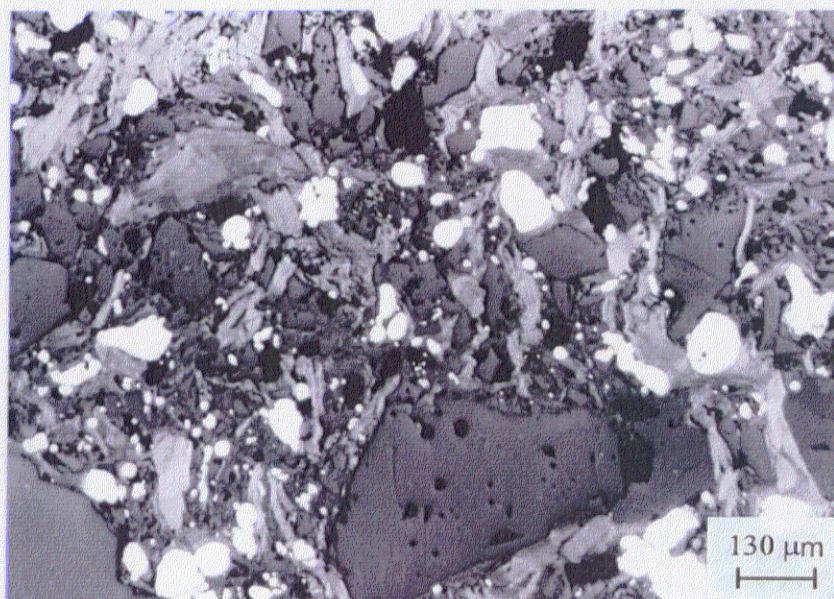


Figura 2.36. Micrografía (MOLR) característica de la matriz del material G-88-E-12-5 sin tratar

2.3. RESUMEN DE LA CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, ANALÍTICA Y MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS

A partir de los resultados obtenidos en este capítulo de caracterización se deduce que la familia de materiales E-85-E-15-0, E-85-E-15-2.5, E-85-E-15-5 y E-93-E-7-5 (figuras 2.31-2.32) y la familia de materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5 (figuras 2.29-2.30) cumplen los requisitos en cuanto a las características de las materias primas y la efectividad del proceso de fabricación esperadas, diferenciándose únicamente en la proporción de los componentes mayoritarios. Los materiales pertenecientes a cada una de estas dos familias presentan similares composiciones químicas y características microestructurales parecidas entre los materiales de una misma familia. Sin embargo, los materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5 presentan similares composiciones químicas solamente se diferenciaban en el contenido en Fe_2O_3 y B_2O_3 por lo tanto, las materias primas parecen ser las mismas pero, las características microestructurales (figuras 2.27-2.28) son muy diferentes a pesar de que habían sido fabricados utilizando el mismo proceso.

CAPÍTULO 3

**PRIMERA APROXIMACIÓN A LAS VARIABLES
EXPERIMENTALES QUE INFLUYEN EN EL
COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE REFRACTARIOS DE
MAGNESIA-GRAFITO: TEMPERATURA, TIEMPO Y
ORIENTACIÓN**

En este capítulo se realiza un estudio preliminar de las variables experimentales que pueden influir en el comportamiento mecánico de materiales refractarios conformados de magnesia-grafito. Se han considerado la temperatura de tratamiento, el tiempo de permanencia a dicha temperatura y la orientación de la carga aplicada respecto a la dirección de prensado de los materiales. Estas variables no son específicas del ensayo mecánico de flexión en tres puntos y el estudio de su efecto permitirá determinar el intervalo de temperaturas de interés, los márgenes de tiempo de estancia de las probetas a la temperatura máxima previo al ensayo admisibles y si existe un efecto de anisotropía debido a la presencia del grafito. Asimismo permitirá conocer qué variables experimentales o interacciones entre variables podrían eliminarse para no enmascarar los resultados sobre el comportamiento mecánico de materiales refractarios conformados de magnesia-grafito.

Todos los tratamientos térmicos se realizaron en flujo de gas inerte para minimizar las modificaciones microestructurales que pueden tener lugar en los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al (apartados 1.3.2. y 1.3.3.).

3.1. MÉTODO (DISEÑO EXPERIMENTAL)

El diseño experimental engloba a un conjunto de métodos de planteamiento de la experimentación y análisis de los resultados que minimizan el número de experimentos a realizar y maximizan la información obtenida a partir de esos experimentos. Los métodos son estadísticos y este tipo de planteamiento es especialmente útil cuando el número de variables que pueden afectar al resultado final es alto y existe la posibilidad de que los efectos de algunas variables sobre el resultado final sean función del valor que tomen las otras variables. En el campo del diseño experimental se utiliza una nomenclatura específica que se detalla a continuación.

La variable sujeta a medición se denomina "variable dependiente" y aquellas otras cuyo efecto en los valores de la primera se pretende determinar se denominan "variables independientes" o "factores". Los diferentes valores que adopta un factor se denominan "niveles".

Cada una de las posibles combinaciones entre los niveles de todos los factores implicados en el análisis, conforma un "tratamiento". El número de tratamientos requeridos por el experimento está determinado por el número de factores y el número de niveles de cada factor. Se denomina "tamaño de un tratamiento" al número de repeticiones de ese tratamiento realizadas.

En un diseño experimental todos los factores varían a la vez, pero es posible determinar el efecto que ejerce cada factor independientemente, denominado "factor principal" y los efectos combinados de variables independientes cuando no son aditivos que se denominan "interacciones". En función del número de factores que intervienen, las interacciones se denominan "dobles" si intervienen dos variables, "triples" si intervienen tres y así sucesivamente.

En función del número de factores analizados en un experimento el diseño requerido se denomina "uni" o "multifactorial". En este capítulo se utiliza un diseño multifactorial, en el cual intervienen tres factores.

3.1.1. Diseño multifactorial

Los diseños multifactoriales presentan una serie de ventajas frente a los unifactoriales:

1.- **Eficacia.** La información sobre un determinado factor obtenida en base a un diseño unifactorial es idéntica a la obtenida en base a un diseño multifactorial de igual tamaño.

2.- **Cantidad de información.** A partir de un diseño multifactorial se obtiene información simultánea sobre todos los factores y las interacciones entre ellos.

3.- **Validez de los resultados.** Al variar todos los factores a la vez se obtiene información sobre la persistencia del efecto de un factor al modificarse las condiciones del resto de los factores, aumentando así, la representatividad del resultado.

En general, en los experimentos encaminados a analizar el efecto de tres o más factores, el número de niveles de cada factor se suele limitar a dos con objeto de simplificar el análisis. El número de tratamientos requeridos en este tipo de diseños es 2^k donde k es el número de factores. Este tipo de diseño experimental se denomina 2^k factorial y se utiliza ampliamente en control de calidad y ensayos en planta (185), sin embargo, se han utilizado muy poco en el campo de la investigación básica. En particular, en el campo de la cerámica no existen muchas referencias (35, 186).

La metodología más utilizada para el análisis de los resultados de un diseño 2^k factorial es el "análisis de varianza" que básicamente consiste en determinar qué parte de la varianza total de los resultados obtenidos es debida al efecto de los diferentes factores y qué parte no puede ser atribuida a este efecto. A esta última parte se la denomina "residuo" y en todo experimento interesa que su valor sea mínimo. Este "residuo" es una medida de variación aleatoria de los resultados del experimento o "error experimental".

Existen dos procedimientos para realizar el análisis de varianza:

a) **Método de las sumas de cuadrados:** Es un método numérico en el cual se determina el efecto de cada factor principal e interacción a partir de análisis estadísticos basados en el cociente entre la varianza de este efecto y la varianza del residuo.

b) **Método de las gráficas de control:** Es un método basado en la construcción de una serie de gráficas de control a partir de los valores medios obtenidos en los tratamientos y de los "rangos" o variabilidad existente en los mismos. La ventaja fundamental de este método

es que los distintos efectos son detectados directamente a partir del análisis visual de las gráficas.

El método empleado en esta tesis ha sido el segundo. Previamente a su empleo se ha utilizado una técnica de detección de diferencias entre la media general del experimento y las medias de los efectos de cada uno de los factores analizados para hacer una estimación inicial de los factores o combinaciones de factores que afectan a la variable dependiente. Este procedimiento gráfico se denomina método de gráficas de probabilidad normal. Ambas metodologías se describen a continuación.

3.1.2. Variables dependientes y factores

Las variables dependientes analizadas han sido la pérdida de masa, empleada de forma generalizada para caracterizar la degradación en los materiales con grafito (75, 95, 121, 150), y la resistencia mecánica determinada mediante el ensayo de Compresión diametral (CD), descrito en la introducción (apartado 1.4.3.).

En este estudio se ha realizado un diseño experimental 2^3 . Los factores han sido: temperatura de ensayo, tiempo de permanencia a esta temperatura y orientación de la carga aplicada respecto a la dirección de prensado de los materiales. A cada factor se le han asignado dos niveles y por tanto se han requerido 8 experimentos. En la figura 3.1 se resume el diseño experimental. En la figura 3.1.a se muestran los dos niveles para cada factor así como la nomenclatura utilizada para cada nivel y en la figura 3.1.b se describen los experimentos requeridos. Cada experimento se realizó dos veces (repeticiones) y se tomó como resultado el valor medio de los resultados obtenidos.

Se han escogido las temperaturas de 1200 y 1450°C porque, como se vio en la introducción, otros autores han observado la formación de Al_4C_3 en este rango de temperaturas (29, 61, 92, 111, 114-115, 116) así como la reducción carbotermal de la magnesia a la temperatura más alta (71, 98-101, 107). Un tiempo de estabilización de 15 minutos es suficiente para conseguir la estabilidad de temperatura en el horno y después de

1 hora de tratamiento no se detectaba emisión de CO ($\sim 0.1-0.2$ % en volumen), por lo que se puede asumir que la mayor parte de las reacciones en el material han tenido lugar. La orientación de la carga aplicada respecto a la dirección de prensado de los materiales se escogió como variable para comprobar el posible efecto de la orientación de las láminas de grafito sobre la degradación del material.

Factores	Niveles	Símbolo
Temperatura	1200°C	A1
	1450°C	A2
Tiempo	15 min	B1
	60 min	B2
Orientación		C1
	⊥	C2

a)

	A1		A2	
	B1	B2	B1	B2
C1	A1B1C1	A1B2C1	A2B1C1	A2B2C1
C2	A1B1C2	A1B2C2	A2B1C2	A2B2C2

b)

Figura 3.1. Diseño experimental 2^3 factorial. a) Factores y niveles empleados en el presente experimento, b) experimentos requeridos

3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales empleados en este estudio han sido los materiales comerciales objeto de todos los estudios básicos y la puesta a punto de las técnicas de caracterización: el de MgO-C (A-84-A-16-0) y el de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5). La caracterización mineralógica, analítica y microestructural de estos materiales está resumida en el capítulo 2.

Para todos los ensayos se han utilizado probetas cilíndricas de 34 mm de diámetro y 15 mm de generatriz. De los ladrillos se seccionaron probetas cilíndricas con la generatriz orientada en la misma dirección de prensado, denominadas probetas paralelas, y probetas cilíndricas con la generatriz orientada perpendicularmente a la dirección de prensado, denominadas probetas perpendiculares (figura 3.2). Las probetas se seccionaron con un trépano, utilizando una broca de diamante de 35 mm de diámetro exterior. Para asegurar la perpendicularidad entre la generatriz y las bases de los cilindros así como el óptimo estado superficial de las bases, los cilindros fueron rectificados usando papel de desbaste de SiC. El mecanizado se realizó utilizando agua como medio de refrigeración y las probetas se introdujeron en una estufa a 125°C durante 12 horas antes de ser tratadas térmicamente.

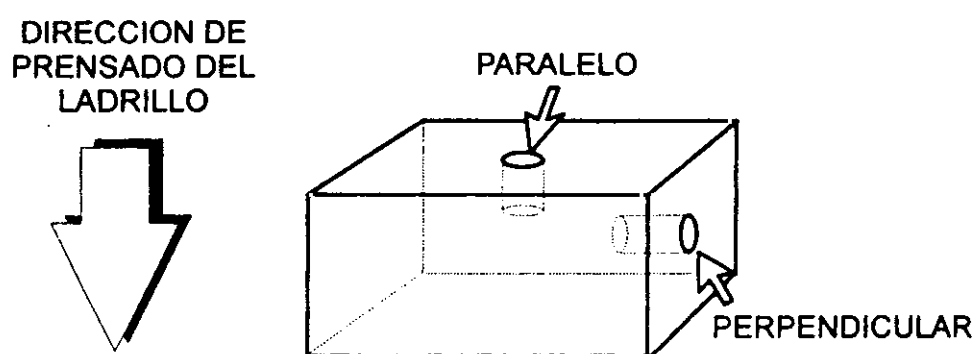


Figura 3.2. Denominación de los cilindros en función de la dirección de prensado

Se determinó la cantidad de láminas de grafito basal y exfoliado respecto a la cantidad total de grafito (% en superficie) (apartado 2.1.4.2.) sobre secciones pulidas de probetas sin tratar perpendiculares y paralelas a la dirección de prensado de los ladrillos. El método utilizado fue el análisis de puntos, descrito en el apartado 2.1.4.2. Para cada orientación (paralelo y perpendicular) y ladrillo (A-84-A-16-0 y B-85-B-15-2.5) se analizaron 5 superficies cuadradas de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ y 5 superficies circulares de 34 mm de diámetro. La media de puntos analizados fue de 351 y 420 para cada superficie cuadrada y circular respectivamente.

La cantidad de huecos (% superficial) sobre superficies pulidas de probetas sin tratar y tratadas térmicamente orientadas en las direcciones perpendicular y paralela a la dirección de prensado de los ladrillos fue analizada mediante el conteo por puntos. Para cada orientación, ladrillo y tratamiento se observaron 5 superficies circulares de 34 mm, siendo la media de puntos analizados de 415 por superficie. En las probetas sin tratar y tratadas a 1450°C la cantidad de huecos determinada puede ser considerada como porosidad (apartado 2.1.4.2.). En las probetas B-85-B-15-2.5 tratadas térmicamente a 1200°C hay que tener en cuenta la descomposición parcial del Al_4C_3 durante el proceso de pulido, como revelaba el olor a metano característico de la descomposición de dicho carburo. El porcentaje en volumen de porosidad se puede relacionar con la cantidad de huecos (% sup), teniendo en cuenta que puede ser ligeramente inferior.

Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno eléctrico muflado con un tubo de alúmina de 8.5 cm de diámetro y 125 cm de longitud. Los tratamientos térmicos se realizaron en flujo (0.15 l/min) de gas inerte N_2 (99.9990 % de pureza) para los materiales A-84-A-16-0 y Ar (99.995 % de pureza) para los materiales B-85-B-15-2.5. La selección de estos 2 gases se debe al hecho de que el N_2 es un gas inerte para el material de MgO-C pero no para el que contiene Al porque da lugar a la formación de nitruros de aluminio a alta temperatura. La velocidad de calentamiento y enfriamiento del horno fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Los cilindros fueron colocados en el horno sobre soportes de alúmina de forma que el flujo de gas incidiera directamente sobre su base. Entre dos ensayos consecutivos se realizó un calentamiento en aire hasta 1450°C para eliminar el carbón depositado en el horno durante los tratamientos.

La cantidad de CO (g) generada durante los tratamientos térmicos se determinó usando columnas cromatográficas (tubos de precisión de medida de gases Kitagawa, Japón) calibradas en el rango 0.1-20% en volumen de CO. Antes y después de cada tratamiento, las probetas se pesaron en una balanza con una precisión de 0.01 g para evaluar el porcentaje de pérdida de masa. El análisis de las fases cristalinas presentes durante los tratamientos térmicos se realizó mediante difracción de Rayos X sobre material en polvo (capítulo 2, apartado 2.1.2.) tanto del interior como de la superficie del material.

Después de los tratamientos térmicos, los cilindros se ensayaron mecánicamente a temperatura ambiente en una máquina universal de ensayos mecánicos, Instron modelo 1114-H1262, utilizando una velocidad de desplazamiento del brazo de carga de 0.05 mm/min. Se introdujo una cartulina con papel carbón entre los platos de compresión y los cilindros para comprobar la linealidad de la carga y para eliminar al máximo el rozamiento. Para el cálculo de la resistencia a la fractura se utilizó la ecuación [1.29], descrita en la introducción (apartado 1.4.3.). En la figura 3.3 se muestra una fotografía del aspecto general de las probetas cilíndricas ensayadas mecánicamente después del tratamiento térmico. La grieta principal avanza a través del plano diametral (80% del total de dicho plano) del cilindro y aparecen grietas secundarias al final de la grieta principal, cerca de los discos de carga.

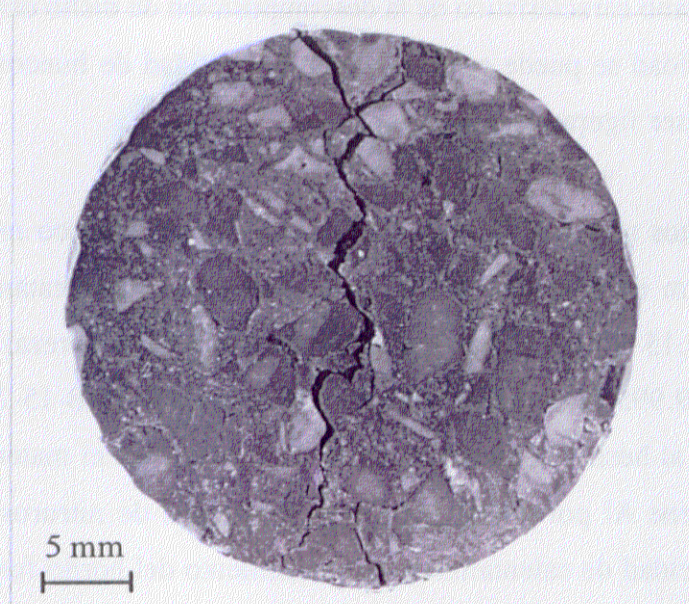


Figura 3.3. Fotografía mostrando el aspecto general de las probetas ensayadas mecánicamente (CD). Probeta del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) tratada térmicamente a la temperatura de 1450°C durante 15 minutos

Con objeto de diferenciar los efectos de las modificaciones microestructurales sufridas por los materiales durante los tratamientos térmicos a alta temperatura (1200, 1450°C) sobre el comportamiento mecánico de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al, se caracterizaron mecánicamente probetas que sólo habían sufrido un tratamiento de coquización (900°C-3h-gas inerte).

3.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.3.1. Resultados obtenidos

Los valores de emisión de CO (% volumen) durante tratamientos térmicos idénticos mostraron una gran variabilidad (30 % vol) para diferentes probetas del mismo material. No obstante se detectó en todos los experimentos un incremento de la cantidad de CO desde ~ 1.5 % vol a 900°C-1200°C hasta ~ 3 % vol a 1450°C .

En la tabla 3.I se muestran los valores de pérdida de masa (%) y de resistencia a la fractura (MN/m²) obtenidos para probetas coquizadas. Las diferencias entre los resultados obtenidos para probetas perpendiculares y paralelas están siempre dentro de la variabilidad experimental. Los valores obtenidos de pérdida de masa son del mismo orden o menores que los obtenidos por la pérdida de volátiles (tabla 2.II, apartado 2.1.3.1.) para los dos materiales por lo tanto, la oxidación del carbón residual y del grafito no ha tendido lugar de manera extensa durante los ensayos de coquizado. Hay que tener en cuenta que en este ensayo de coquizado se están empleando probetas cilíndricas y no polvo del material y el ensayo se realizó en atmósfera inerte y no en aire.

Tabla 3.I. Resultados de pérdida de masa (%) y de resistencia a la fractura (MN/m²) de las probetas coquizadas

	A-84-A-16-0		B-85-B-15-2.5	
		⊥		⊥
Pérdida de masa (%)	1.79 ± 0.02	1.81 ± 0.02	1.37 ± 0.02	1.43 ± 0.02
Resistencia a la fractura (MN/m ²)	2.2 ± 0.2	2.3 ± 0.2	2.7 ± 0.2	2.8 ± 0.2

En las tablas 3.II y 3.III se muestran los valores de pérdida de masa (%) y de resistencia a la fractura (MN/m²) después de los tratamientos térmicos de acuerdo al diseño experimental elegido para los materiales A-84-A-16-0 y B-85-B-15-2.5 respectivamente. Para ambos materiales, los valores de pérdida de masa de probetas tratadas a 1200 y 1450°C son mayores que los obtenidos para las probetas coquizadas (tabla 3.I). Respecto a los valores de resistencia a la fractura, dichos valores son menores en las probetas tratadas a 1200 y 1450°C que en las probetas coquizadas. Los resultados recogidos en las tablas 3.II y 3.III se han utilizado para el análisis de los diferentes factores que se describe a continuación.

Tabla 3.II. Resultados del experimento factorial para el material A-84-A-16-0. Pérdida de masa (%) y resistencia a la fractura (MN/m²)

	A1		A2	
	B1	B2	B1	B2
C1	1.88 %	2.21 %	2.53 %	3.00 %
	1.42 MN/m ²	1.41 MN/m ²	1.33 MN/m ²	1.59 MN/m ²
C2	1.97 %	1.99 %	2.59 %	3.10 %
	1.30 MN/m ²	1.28 MN/m ²	1.05 MN/m ²	1.09 MN/m ²

Tabla 3.III. Resultados del experimento factorial para el material B-85-B-15-2.5. Pérdida de masa (%) y resistencia a la fractura (MN/m²)

	A1		A2	
	B1	B2	B1	B2
C1	1.47 %	1.43 %	2.14 %	2.71 %
	2.24 MN/m ²	2.19 MN/m ²	1.60 MN/m ²	1.62 MN/m ²
C2	1.49 %	1.49 %	2.04 %	2.69 %
	2.03 MN/m ²	2.01 MN/m ²	1.77 MN/m ²	1.47 MN/m ²

3.3.2. Métodos gráficos de análisis de los resultados

3.3.2.1. Método de gráficas de probabilidad normal

El método de las gráficas de probabilidad normal se basa en que en un experimento cuya variabilidad sea debida a efectos aleatorios, como errores experimentales no sistemáticos, la distribución de frecuencias de los resultados obtenidos obedece a una distribución normal. Por lo tanto, el método consiste en comparar la distribución de frecuencias de los resultados obtenidos con la distribución normal y ver el grado de separación de ésta.

Cuando los factores analizados no tienen ningún efecto sobre la variable dependiente medida, los valores obtenidos en cada tratamiento pertenecen a una misma población cuya media es la media de los resultados obtenidos; por tanto, los $2^k - 1$ factores principales e interacciones que aparecen en un diseño con "k" factores se distribuirán como una normal con media igual a cero. Si se representan los efectos estimados frente a los valores de la distribución normal, los valores se ajustan a una recta.

En el caso de que uno o varios de los factores analizados influyan en los valores de la variable dependiente obtenidos, los efectos debidos a ese factor o combinación de factores ya no pertenecen a la distribución normal. Si se representan los efectos estimados frente a los valores de la distribución normal, los valores se alejan de la recta que define esta distribución.

El procedimiento empleado para la construcción de las gráficas de probabilidad normal en un diseño con "k" factores y 2 niveles de cada factor, cuyos pasos se detallan a continuación, está descrito por Hogg y Ledolter (1987).

Por ejemplo, en el caso de probetas del material de MgO-C y para la variable dependiente de pérdida de masa, el procedimiento para la determinación de los efectos de cada tratamiento es el siguiente.

En primer lugar se organizan los datos tal y como se muestran en la tabla 3.IV. donde T es la temperatura, t es el tiempo y O es la orientación, el signo "+" representa el nivel superior de cada factor y el signo "-" el nivel inferior. Los valores Y_i son la media de las dos mediciones realizadas en cada tratamiento.

Tabla 3.IV. Determinación de los efectos para cada tratamiento

T	t	O	T-t	T-O	t-O	T-t-O	Media Y_i
-	-	-	+	+	+	-	Y1
+	-	-	-	-	+	+	Y2
-	+	-	-	+	-	+	Y3
+	+	-	+	-	-	-	Y4
-	-	+	+	-	-	+	Y5
+	-	+	-	+	-	-	Y6
-	+	+	-	-	+	-	Y7
+	+	+	+	+	+	+	Y8

Para el ejemplo de pérdida de masa (%) que se está empleando, los datos se organizan como se muestra en la tabla 3.V donde se presentan los valores medios obtenidos (% en masa) en los correspondientes tratamientos térmicos. Los niveles inferiores son 1200°C, 15 minutos y cilindros paralelos para los factores temperatura (T), tiempo (t) y orientación (O) respectivamente, mientras que los niveles superiores son 1450°C, 60 minutos y cilindros perpendiculares para los factores temperatura, tiempo y orientación respectivamente.

Una vez organizados los datos de esta manera se determinan los efectos correspondientes a cada factor (factores principales) o combinación de factores (interacciones) calculados, sumando o restando los valores que aparecen en la columna "Media" de acuerdo al signo que les corresponde según la columna encabezada por el factor o combinación de factores analizados (tabla 3.IV) y dividiendo el resultado obtenido por 8, que es el número de tratamientos realizados. Por ejemplo el efecto debido a la interacción triple se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Efecto } T-t-O = \frac{-Y_1 + Y_2 + Y_3 - Y_4 + Y_5 - Y_6 - Y_7 + Y_8}{8} \quad [3.1]$$

El valor obtenido al efecto debido a la interacción triple en el ejemplo de la pérdida de masa para probetas del material de MgO-C es de 0.044 (tabla 3.VI).

Tabla 3.V. Valores medios obtenidos en cada tratamiento

Temperatura	Tiempo	Orientación	Media Y_i (% en masa)
1200°C	15 min		1.88
1450°C	15 min		2.53
1200°C	60 min		2.21
1450°C	60 min		3.00
1200°C	15 min	⊥	1.97
1450°C	15 min	⊥	2.59
1200°C	60 min	⊥	1.99
1450°C	60 min	⊥	3.10

En segundo lugar se ordenan los efectos por magnitud de menor a mayor y se les asigna un número de orden. En el caso de que haya dos efectos con el mismo valor se les asigna como número de orden la media de los números de orden que les correspondería si tuviesen distinto valor.

Los efectos así ordenados se corresponden con los percentiles P_i de la distribución de efectos donde P_i viene dado por la siguiente expresión:

$$P_i = \frac{\text{número de orden} - 0.5}{2^k - 1} \quad [3.2]$$

Se calculan los valores Z_i correspondientes a cada uno de los efectos analizados. Estos valores son los percentiles P_i de una distribución normal $N(0,1)$.

En la tabla 3.VI se muestran los efectos estimados, el número de orden, los valores de los percentiles (P_i) que se corresponden con esos efectos y los valores Z_i correspondientes a cada uno de los efectos analizados.

Tabla 3.VI. Efectos estimados, valores de los percentiles (P_i) y valores Z_i correspondientes a la pérdida de masa para probetas del material MgO-C (A-84-A-16-0)

Identificación del efecto	Efectos correspondientes	Número de orden	P_i	Z_i
(T)	0.3962	7	1.47	0.9285
(t)	0.1662	6	0.79	0.7857
(O)	0.00375	2	-0.79	0.2143
(T-t)	0.079	5	0.37	0.6429
(T-O)	0.036	3	-0.37	0.3571
(t-O)	-0.034	1	-1.47	0.0714
(T-t-O)	0.044	4	0	0.5

Por último se representan los pares de valores, efecto_i-Z_i, y se analizan si existen desviaciones de alguno de esos pares de valores con respecto a la recta que corresponde a la tendencia media de todos ellos.

Este método ha sido empleado como un análisis previo para determinar los factores que afectan a la variable dependiente. Posteriormente se ratificaron y ampliaron las conclusiones extraídas con el empleo de las gráficas de control.

3.3.2.2. Método de gráficas de control

El método de las gráficas de control es un procedimiento estadístico muy empleado en los estudios de control de calidad de procesos (185). En cerámica, como se ha mencionado anteriormente, no se ha utilizado de manera extensa (186). Este método es un procedimiento de comprobación de los procesos de variación y del cual se obtiene información sobre la estabilidad del proceso.

El método consiste en construir para cada uno de los factores analizados dos gráficas asociadas denominadas "Gráfica de Medias" (gráfica \bar{X}) y "Gráfica de Rangos" (gráfica R) (185, 188), de manera que en un diseño con "k" factores es necesario construir "k" pares de gráficas asociadas.

Los símbolos utilizados en las gráficas de control \bar{X} y R son los siguientes:

X = una medida u observación individual,

n = número de medidas individuales en un grupo,

\bar{X} (X barra) = media de un grupo de medidas individuales,

$\bar{\bar{X}}$ (X doble barra) = media general, corresponde con la línea central de la gráfica \bar{X} ,

R (rango) = diferencia entre el valor más alto y el más bajo en un grupo de medidas,

\bar{R} (R barra) = la línea central de la gráfica R,

A₂ = factor utilizado para calcular los límites de control para la gráfica \bar{X} ,

D₄ = factor utilizado para calcular el límite de control superior para la gráfica R,

D_3 = factor utilizado para calcular el límite de control inferior para la gráfica R.

En la gráfica de medias se analizan todos los factores excepto uno, comparando las medias obtenidas para cada tratamiento con la media general obtenida a partir de todos los datos y, de esta manera, determinando aquellos tratamientos que provocan que la variable dependiente adopte valores que difieren de la media general con un cierto nivel de significación.

En la gráfica de rangos se analiza el factor que se omitió en la gráfica de medias y se comparan los rangos obtenidos para cada tratamiento con un rango central calculado a partir de la varianza residual; entendiéndose por rango la diferencia entre el valor máximo y mínimo de la variable dependiente. En el caso de que los rangos de cada tratamiento no difieran de un intervalo creado alrededor del rango central con un cierto nivel de significación no se puede hablar de influencia.

En primer lugar se construye la gráfica de rangos y posteriormente la de medias. Los pasos a seguir para su construcción son los siguientes:

Se determina la varianza residual (σ'). Este valor se puede obtener de la misma manera que en el método de análisis de varianza de la suma de cuadrados. También se puede determinar de forma más sencilla a partir de las mediciones realizadas empleando la metodología descrita por la Western Electric Company (185) que es la utilizada en este estudio. En el caso de un diseño con tres factores, para calcular la varianza residual es necesario organizar los valores obtenidos en una tabla como las mostradas anteriormente (tablas 3.II y 3.III). Por ejemplo en el caso de probetas del material de MgO-C y para la variable dependiente de resistencia mecánica, los valores obtenidos están organizados en la tabla 3.VII.

El valor de la varianza residual (σ') se obtiene sumando los valores de las casillas sombreadas, restando los de las casillas blancas y dividiendo por la raíz cuadrada del número de tratamientos, en este caso $\sqrt{8}$. En este caso σ' vale 0.074 MN/m².

Tabla 3.VII. Organización de los valores de resistencia mecánica obtenidos en el diseño experimental para probetas del material de MgO-C (A-84-A-16-0)

	A1		A2	
	B1	B2	B1	B2
C1	1.42 MN/m ²	1.41 MN/m ²	1.33 MN/m ²	1.59 MN/m ²
C2	1.30 MN/m ²	1.28 MN/m ²	1.05 MN/m ²	1.09 MN/m ²

Se determina el valor de la línea central (\bar{R}) de la gráfica R empleando la siguiente ecuación:

$$\bar{R} = d_2 \cdot \sigma' \quad [3.3]$$

Donde " d_2 " es un valor que depende del número de mediciones correspondientes a cada tratamiento. En este caso para $n=2$, d_2 vale 1.128 y \bar{R} vale 0.08 MN/m²

Se selecciona "k-1" factores para analizar su efecto en la gráfica de medias; el factor omitido se analizará en la gráfica de rangos. Se calcula por un lado la media general ($\bar{\bar{X}}$) a partir de todas las mediciones y por otro lado las medias y los rangos de cada tratamiento obtenido por combinación de los "k-1" factores. En este caso el valor de la media general es de 1.31 MN/m². Por ejemplo, la construcción de las gráficas \bar{X} y R para el factor orientación (C), se realizan calculando los valores de las medias y los rangos de cada tratamiento obtenido por combinación de los factores temperatura (A) y tiempo (B). En la tabla 3.VIII se muestran los valores de las medias y rangos obtenidos en cada tratamiento por combinación de los factores temperatura (A) y tiempo (B).

Tabla 3.VIII. Medias y rangos de cada tratamiento obtenidos por combinación de los factores temperatura (A) y tiempo (B) para la construcción de las gráficas \bar{X} y R para el factor orientación (C)

	A1B1	A2B1	A2B1	A2B2
\bar{X}	1.36 MN/m ²	1.35 MN/m ²	1.19 MN/m ²	1.34 MN/m ²
R	0.12 MN/m ²	0.13 MN/m ²	0.28 MN/m ²	0.50 MN/m ²

Se establece un intervalo alrededor de la línea central (\bar{R}) en la gráfica de rangos y alrededor de la media general ($\bar{\bar{X}}$) en la gráfica de medias calculando unos valores máximo y mínimo, que se denominan límites de control. Estos límites de control, máximo y mínimo, se obtienen multiplicando por un valor numérico la varianza residual de la siguiente manera:

Gráfica de rangos				Gráfica de medias			
Límite superior		Límite inferior		Límite superior		Límite inferior	
5 %	$2,83\sigma'$	5 %	0	5 %	$\bar{\bar{X}} + 1,16\sigma'$	5 %	$\bar{\bar{X}} - 1,16\sigma'$

El límite superior de la gráfica de rangos vale en este caso 0.20 MN/m^2 y los límites superior e inferior de la gráfica de medias vale 1.39 y 1.23 MN/m^2 respectivamente. En el experimento diseñado, los límites de las gráficas de control se han calculado para el 5 % que se corresponde con un intervalo de confianza del 95 %.

Se dibujan las gráficas situando en abscisas los diferentes tratamientos y en ordenadas los valores de rangos o de medias. Se representan los valores centrales (\bar{R} y $\bar{\bar{X}}$) con una recta continua paralela al eje de abscisas y se marcan con líneas discontinuas los límites de control calculados anteriormente empleando como ordenadas los valores máximo y mínimo. Por último, se sitúan los valores de los rangos o de las medias de cada tratamiento.

Se determinan para los "k-1" factores analizados en la gráfica de medias si existe algún tratamiento cuyo efecto sea significativo sobre el valor de la variable dependiente, comprobando si su media está fuera de los límites de control marcados alrededor de la media central.

Se determina para el factor omitido en la gráfica de medias, que es aquél que se analiza en la gráfica de rangos, si existen diferencias significativas con respecto a los valores de los rangos, comprobando si dichos valores están fuera del límite de control marcado alrededor de la línea central (\bar{R}).

3.4. MICROESTRUCTURA Y FASES

En el capítulo 2 (apartado 2.1.4.2.) se muestran las micrografías realizadas por MOLR (figura 2.7), de superficies pulidas de los materiales sin tratar donde se observan láminas de grafito tanto basales como exfoliadas para ambos materiales y se aprecia aluminio metálico en el material B-85-B-15-2.5 (figura 2.7.b).

En la tabla 3.IX se resume la cantidad (% en superficie) de láminas de grafito basal y exfoliado determinada sobre secciones pulidas paralelas o perpendiculares a la dirección de prensado. En ambos materiales y en la misma proporción, la cantidad de láminas de grafito basal es mayor en probetas paralelas que en probetas perpendiculares, por tanto se deduce que existe un efecto dirección de prensado-orientación de las láminas de grafito.

La porosidad (% volumen) para ambos materiales tanto de probetas sin tratar como de las tratadas térmicamente se muestra en la tabla 3.X. Como se observa en dicha tabla, no existen diferencias en cuanto al porcentaje de porosidad entre probetas paralelas y perpendiculares, es decir no existe ningún efecto dirección de prensado-porosidad.

Tabla 3.IX. Cantidad de láminas de grafito basales y exfoliadas con relación a la cantidad total de grafito para ambos materiales

MATERIAL			⊥	
	Basal _g ----- (% sup)	Exfoliado _g ----- (% sup)	Basal _g ----- (% sup)	Exfoliado _g ----- (% sup)
	Total _g	Total _g	Total _g	Total _g
A-84-A-16-0	36 ± 4	64 ± 4	25 ± 2	75 ± 2
B-85-B-15-2.5	37 ± 1	63 ± 1	27 ± 2	73 ± 2

Tabla 3.X. Porcentaje de porosidad para probetas sin tratar y probetas tratadas térmicamente de ambos materiales

MATERIAL	Porosidad (% volumen)					
	Sin tratar		1200 °C		1450 °C	
		⊥		⊥		⊥
A-84-A-16-0	3.3 ± 0.1	3.3 ± 0.1	3.6 ± 0.1	3.6 ± 0.1	4.0 ± 0.1	4.1 ± 0.1
B-85-B-15-2.5	3.6 ± 0.2	3.7 ± 0.2	5.5 ± 0.1	5.5 ± 0.1	6.5 ± 0.1	6.7 ± 0.1

La figura 3.4 muestra las micrografías (CL) de la superficie y del interior de probetas del material A-84-A-16-0 tratadas térmicamente. En estas micrografías no se observa la formación de nuevas fases ni en la superficie (figuras 3.4.a y 3.4.c) ni en el interior (figuras 3.4.b y 3.4.d) a ninguna de las temperaturas de tratamiento, observándose a la temperatura de 1450°C, zonas coloreadas debido a impurezas presentes en las láminas de grafito (figura 3.4.d). En el correspondiente análisis por difracción de Rayos X para las probetas tratadas térmicamente del material A-84-A-16-0 (figura 3.5) se observa que no se han formado nuevas fases durante los tratamientos térmicos, ni en la superficie (figura 3.5.a) ni en el interior del material (figura 3.5.b), corroborando los resultados obtenidos por catodoluminiscencia.

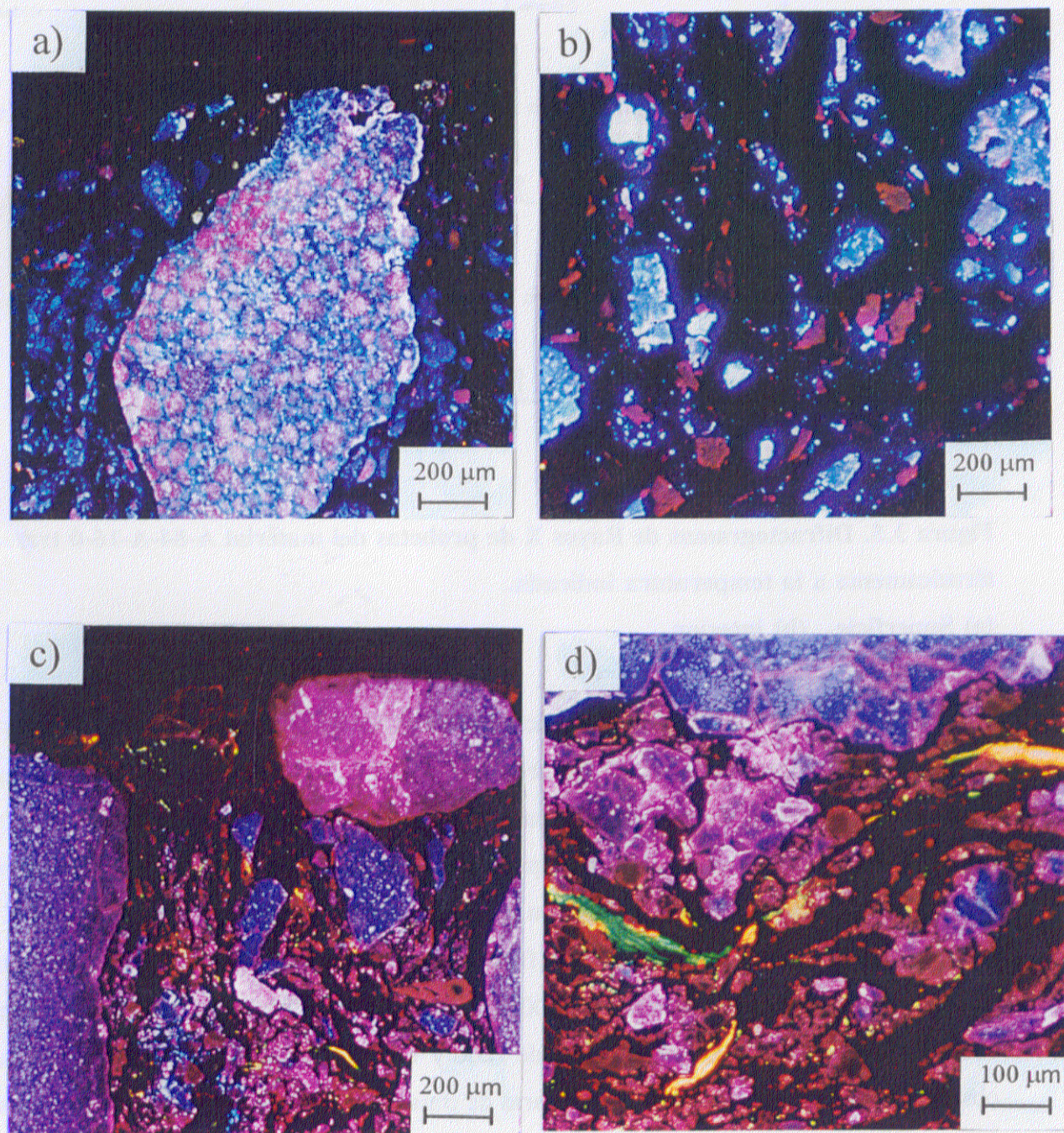


Figura 3.4. Micrografías (CL) de probetas del material A-84-A-16-0 tratadas térmicamente.

T= 1200°C: a) Superficie, b) interior

T= 1450°C: c) Superficie, d) interior

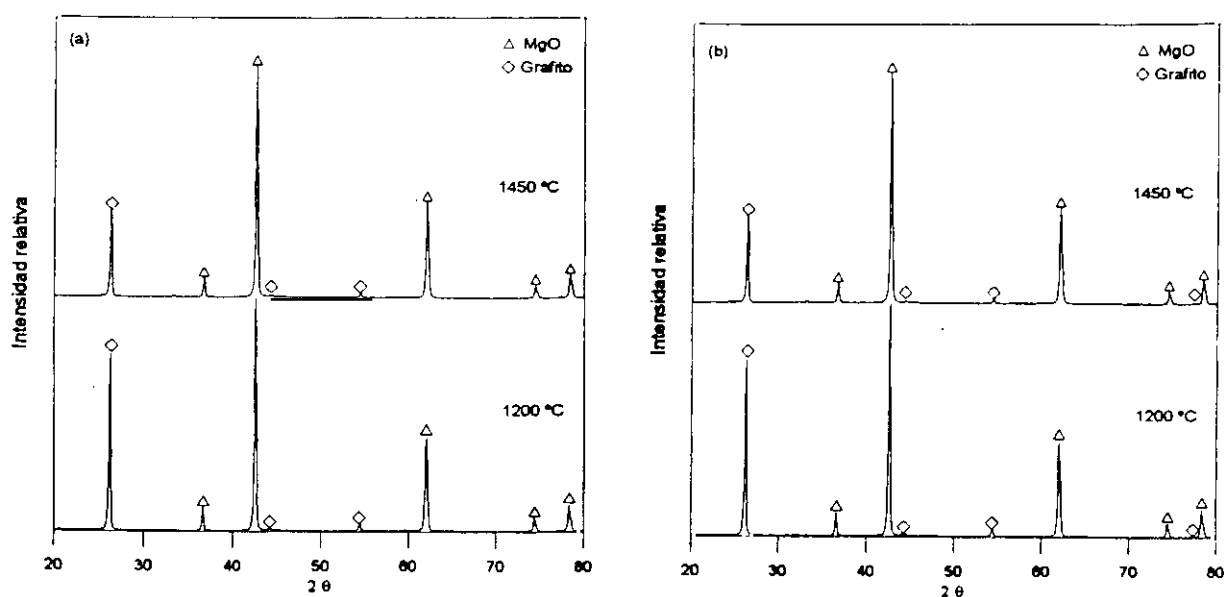


Figura 3.5. Difractogramas de Rayos X de probetas del material A-84-A-16-0 tratadas térmicamente a la temperatura indicada.

(a) Superficie, (b) interior

En la figura 3.6 se muestran micrográficas (CL) de la superficie y del interior de probetas tratadas térmicamente del material B-85-B-15-2.5. Se observa MgAl_2O_4 de color verde en la superficie de las probetas para las dos temperaturas (figura 3.6.a y 3.6.c) y MgAl_2O_4 de color blanca en el interior para las dos temperaturas, si bien su formación es más extensa a 1450°C (figura 3.6.d). En el correspondiente difractograma de Rayos X de las probetas del material B-85-B-15-2.5 (figura 3.7), se observan los picos correspondientes al Al_4C_3 en el interior del material a 1200°C (figura 3.7.a) y MgAl_2O_4 tanto en el interior como en la superficie a las temperaturas de 1200 y 1450°C (figura 3.7.a y 3.7.b). Las fases observadas en este estudio a las temperaturas de tratamiento correspondientes, coinciden con las observadas por otros autores (apartado 1.3.3.).

En ninguna de las probetas tratadas térmicamente se observa la formación de la capa densa de MgO en la superficie de las probetas (figuras 3.4 y 3.6 a y c). Sin embargo, se encontró polvo de MgO a la salida del horno cuando las probetas de ambos materiales fueron tratadas a 1450°C pero no durante los tratamientos a 1200°C.

En la figura 3.8 se muestran micrografías (MOLR) de probetas ensayadas mecánicamente en las que se observa el avance de la grieta a través de la matriz, bordeando los granos de MgO (figura 3.8.a) e incluso las láminas de grafito (figura 3.8.b).

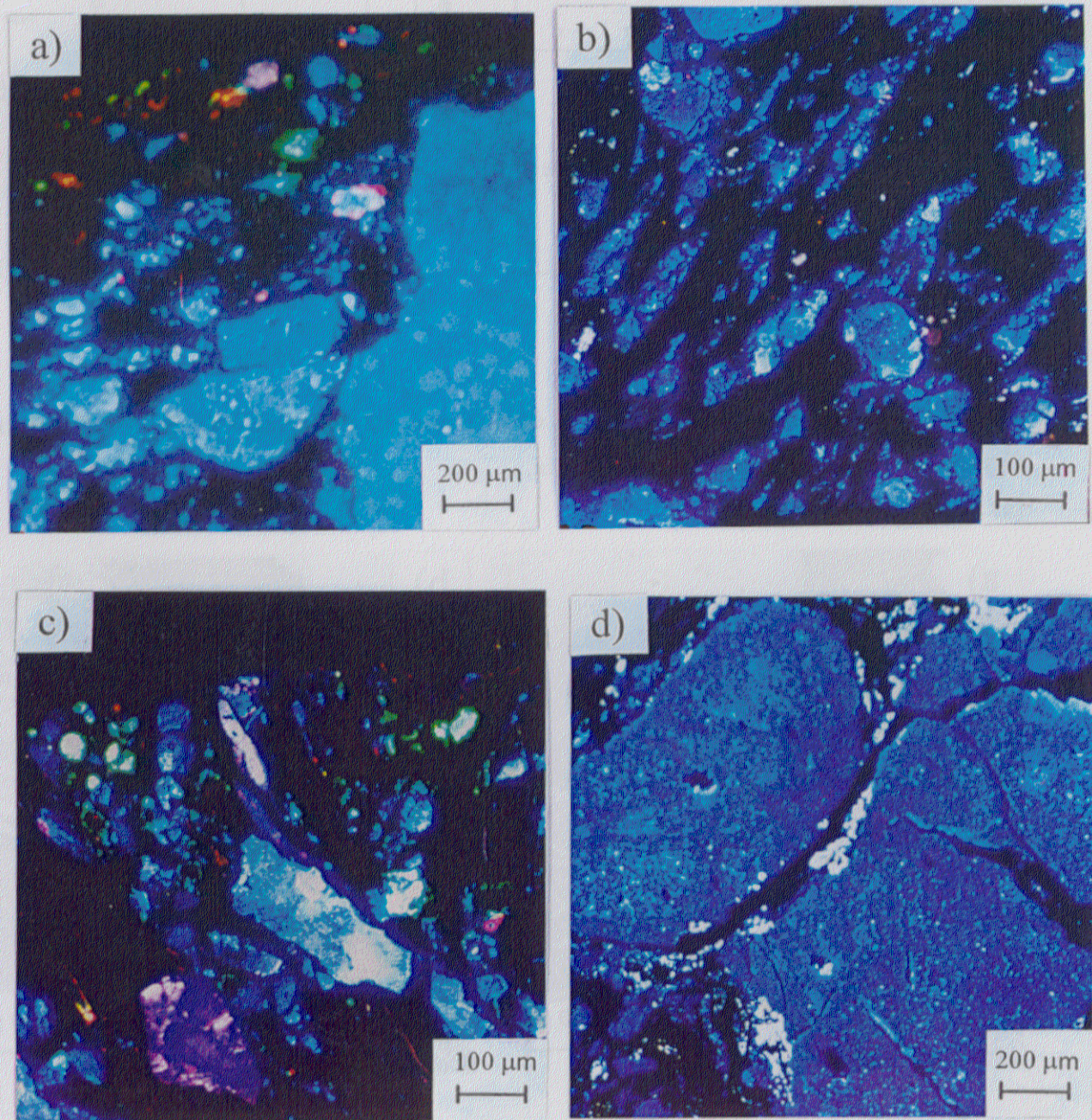


Figura 3.6. Micrografías (CL) de probetas del material B-85-B-15-2.5 tratadas térmicamente.

T= 1200°C: a) Superficie, b) interior

T= 1450°C: c) Superficie, d) interior

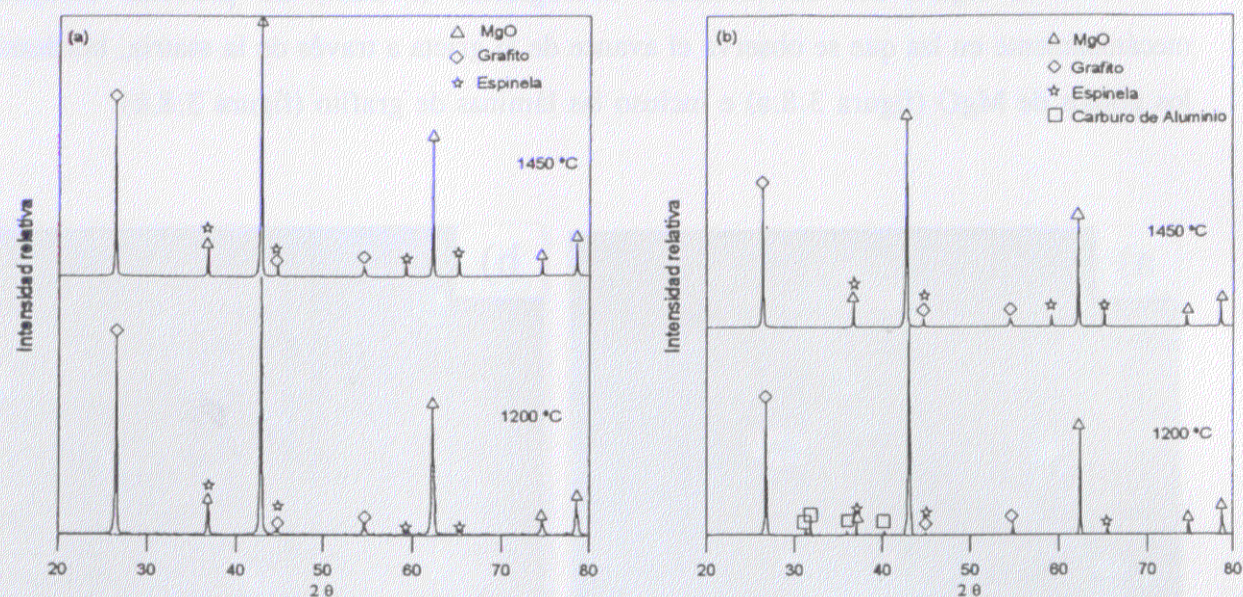


Figura 3.7. Difractogramas de Rayos X de probetas del material B-85-B-15-2.5 tratadas térmicamente a la temperatura indicada.

(a) Superficie, (b) interior

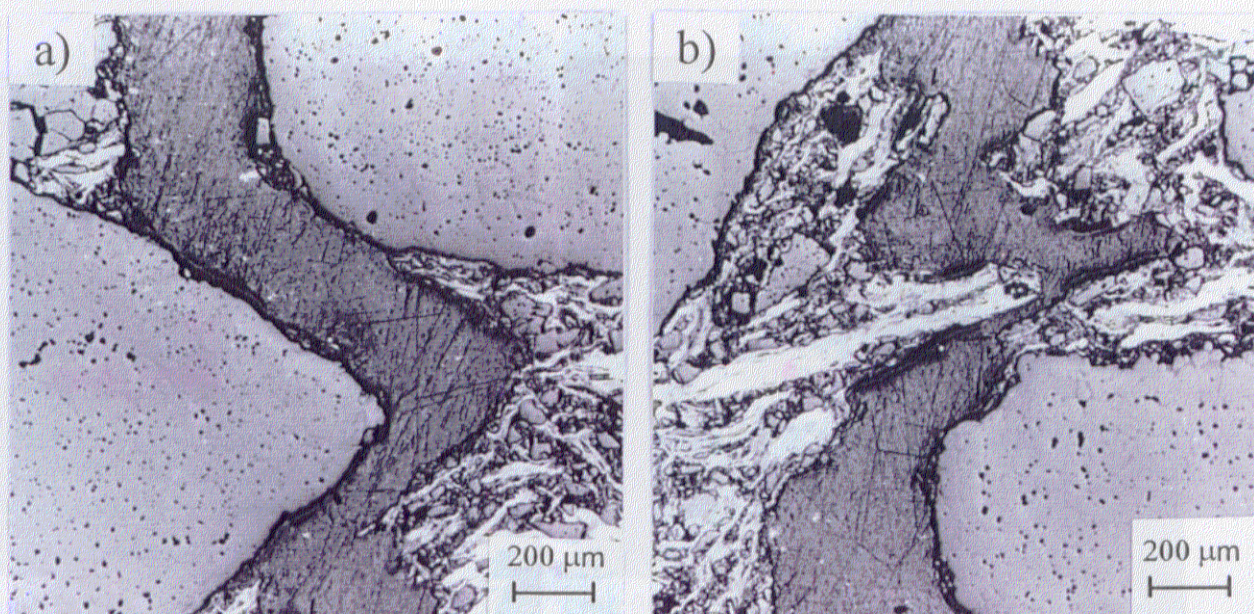


Figura 3.8. Micrografías (MOLR) de una probeta del material A-84-A-16-0 ensayada mecánicamente después de un tratamiento térmico a 1450 °C durante 60 minutos donde se observa la propagación de la grieta.

a) Grieta bordeando los granos de MgO, b) grieta bordeando las láminas de grafito

3.5. DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES EN TÉRMINOS DE PÉRDIDA DE MASA

3.5.1. Análisis de las gráficas

La figura 3.9 muestra las gráficas de probabilidad normal de los efectos estimados para los valores de pérdida de masa para ambos materiales. Para el material A-84-A-16-0 (figura 3.9.a) todos los valores excepto los correspondientes a los efectos de la temperatura y del tiempo se pueden integrar en una línea recta ($R=0.992$). Para el material B-B-15-2.5 (figura 3.9.b), todos los valores se ajustan a una línea recta ($R=0.999$) excepto los correspondientes a los efectos de la temperatura, el tiempo y la interacción temperatura-tiempo.

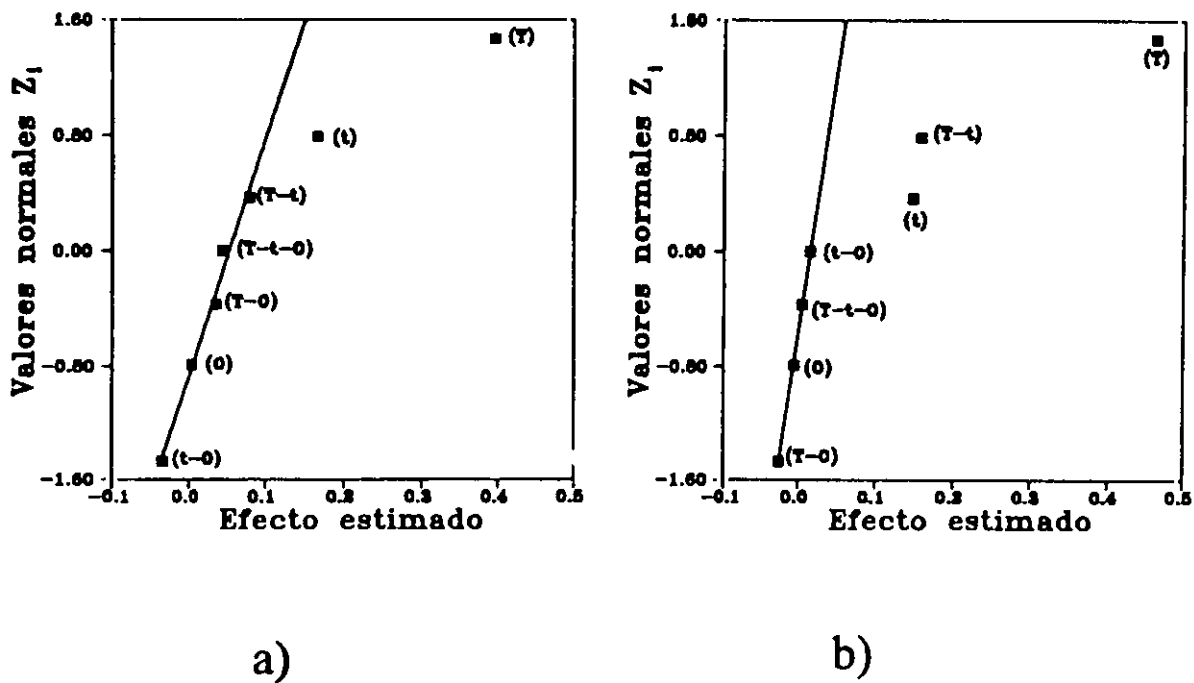


Figura 3.9. Gráficas de probabilidad normal de los efectos estimados para los valores de pérdida de masa. T= temperatura, t= tiempo, O= orientación

a) Material A-84-A-16-0, b) material B-85-B-15-2.5

En la figura 3.10 se muestran las gráficas de control \bar{X} de los valores de pérdida de masa de ambos materiales para los factores temperatura (A) y tiempo (B) y las gráficas de control R asociadas para el factor orientación (C). En la gráfica de control \bar{X} para el material A-84-A-16-0 (figura 3.10.a) todos los valores se encuentran fuera de los límites de control del 5% y se observa un incremento de los valores desde B1 hasta B2 así como desde A1 hasta A2. En la gráfica de control R, todos los valores se encuentran por debajo de la línea central de dicha gráfica (\bar{R}), exceptuando el correspondiente a A1B2 el cual se encuentra dentro del límite de control del 5%. En la gráfica de control \bar{X} para el material B-85-B-15-2.5 (figura 3.10.b) todos los valores se encuentran fuera de los límites de control del 5% y se observa un incremento en los valores desde A1 hasta A2 y desde A2B1 hasta A2B2. En la gráfica de control R todos los valores se encuentran por debajo de la línea central \bar{R} .

La figura 3.11 muestra las gráficas de control \bar{X} de los valores de pérdida de masa de ambos materiales para los factores orientación (C) y tiempo (B) y las gráficas de control R asociadas para el factor temperatura (A). Todos los valores en las gráficas de control \bar{X} se encuentran localizados dentro o cercanos a los límites de control para ambos materiales. En las gráficas de control R, todos los valores se encuentran por encima de la línea central \bar{R} y del límite de control.

En la figura 3.12 se muestran las gráficas de control \bar{X} de los valores de pérdida de masa de ambos materiales para los factores orientación (C) y temperatura (A) y las gráficas de control R asociadas para el factor tiempo (B). En las gráficas de control \bar{X} para ambos materiales, todos los valores se encuentran fuera de los límites de control, estando los valores correspondientes a la combinación CA1 por debajo del límite de control inferior y los valores correspondientes a la combinación CA2 por encima del límite de control superior. En las gráficas de control R para el material A-84-A-16-0 (figura 3.12.a), tres de los valores se encuentran localizados por encima de la línea central \bar{R} y los valores de la combinación CA2 por encima del límite de control. En la gráfica R para el material B-85-B-15-2.5 (figura 3.12.b), solamente las combinaciones CA2 se encuentran por encima del límite de control.

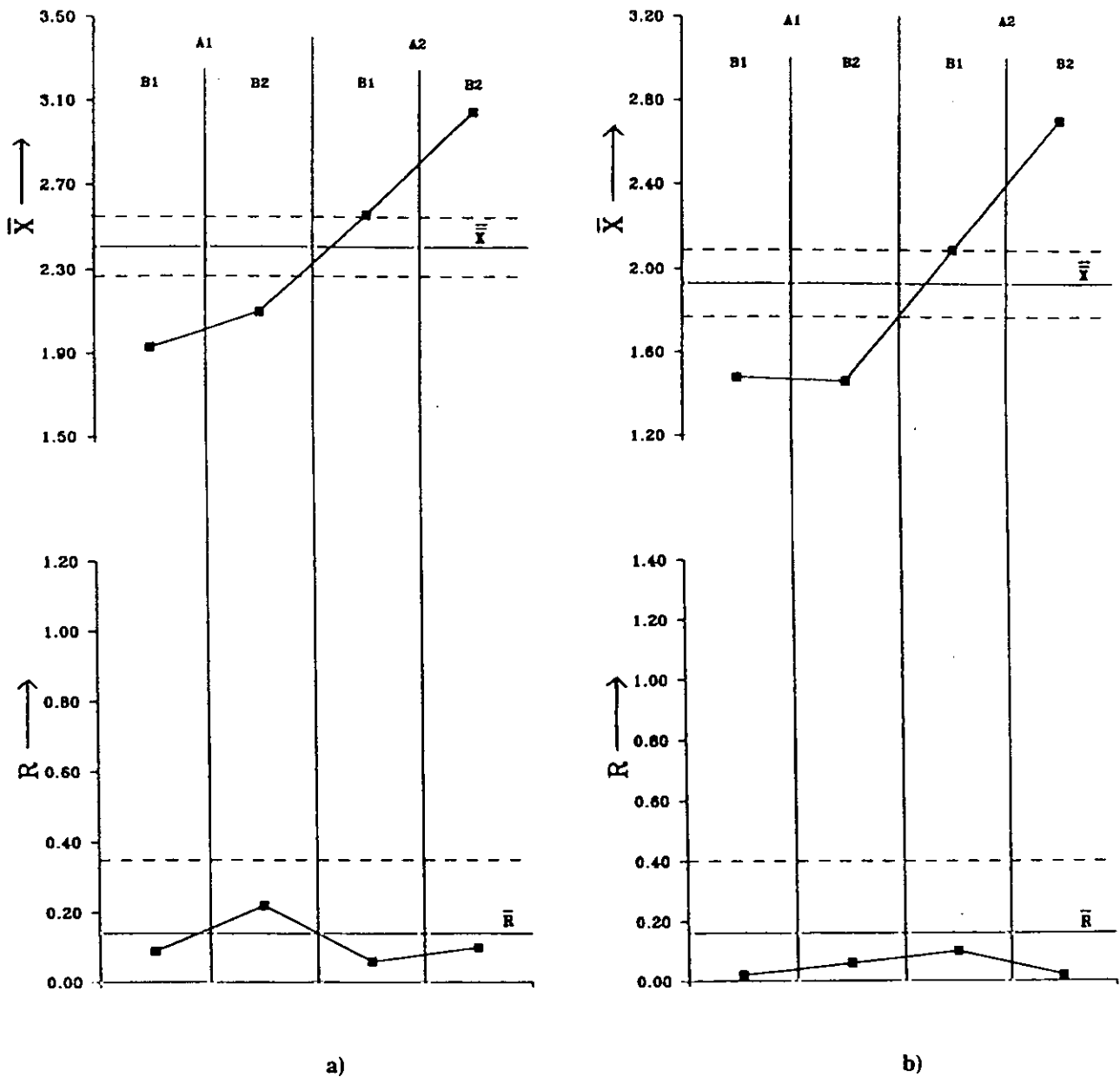


Figura 3.10. Gráficas de control \bar{X} de los valores de pérdida de masa para los factores temperatura (A) y tiempo (B) y las gráficas de control R asociadas para el factor orientación (C). a) Material A-84-A-16-0, b) material B-85-B-15-2.5

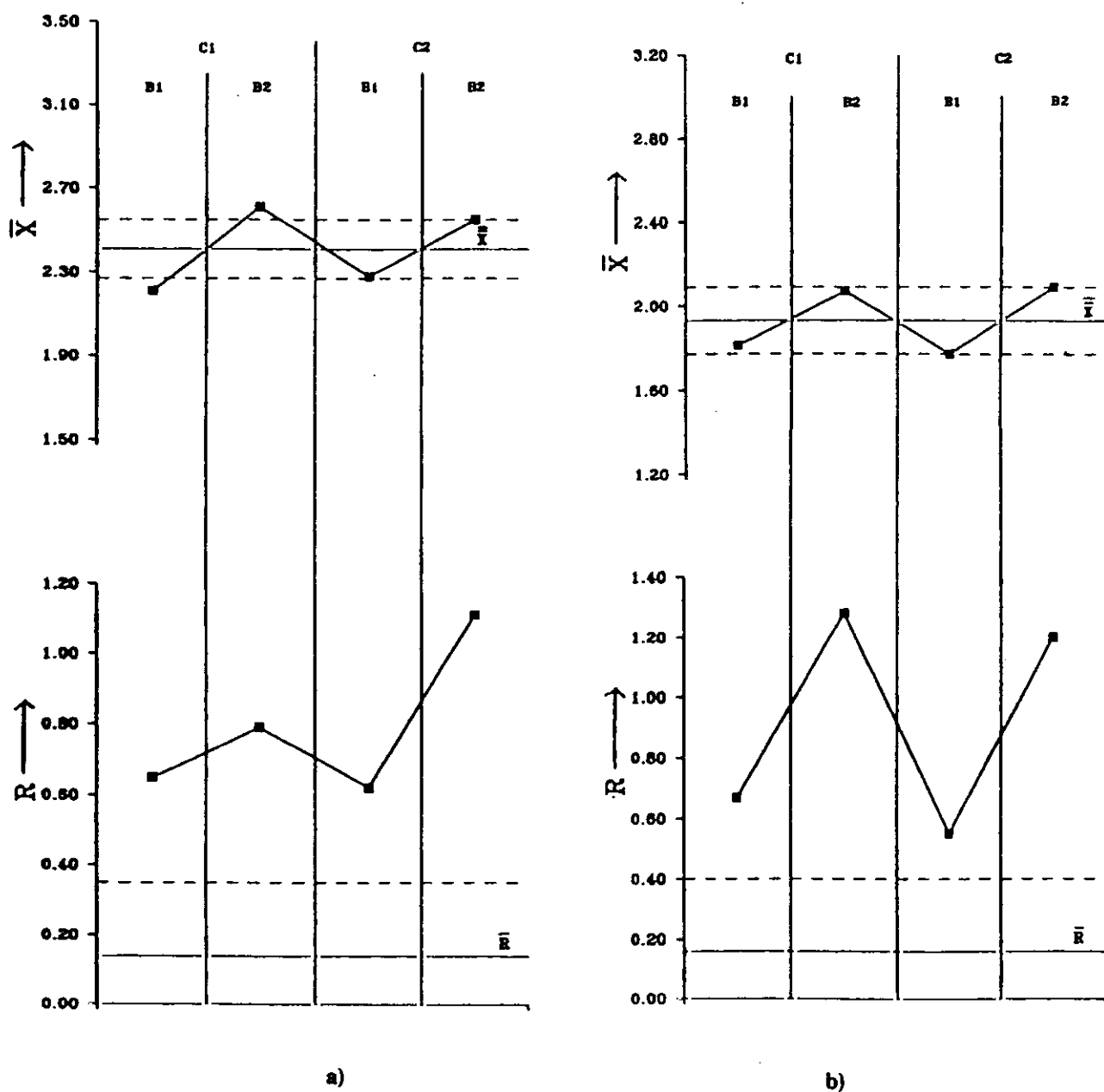


Figura 3.11. Gráficas de control \bar{X} de los valores de pérdida de masa para los factores orientación (C) y tiempo (B) y las gráficas de control R asociadas para el factor temperatura (A). a) Material A-84-A-16-0, b) material B-85-B-15-2.5

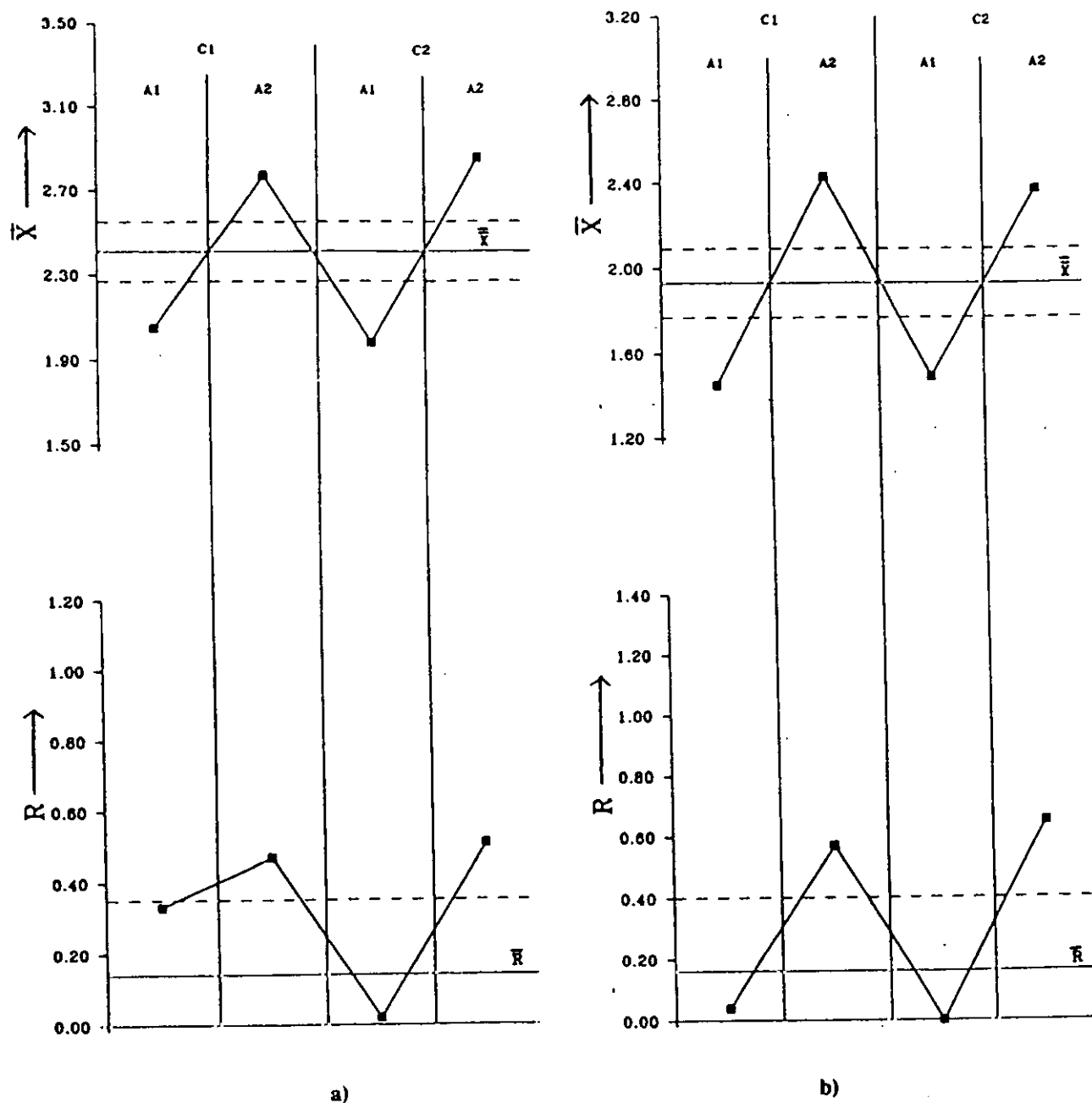


Figura 3.12. Gráficas de control \bar{X} de los valores de pérdida de masa para los factores orientación (C) y temperatura (A) y las gráficas de control R asociadas para el factor tiempo (B). a) Material A-84-A-16-0, b) material B-85-B-15-2.5

Para ambos materiales, los valores correspondientes al efecto de la temperatura se encuentran situados fuera de la distribución en las gráficas de probabilidad normal (figura 3.9). Además, en la gráficas de control R para la temperatura (figura 3.11) todos los valores se encuentran por encima tanto de la línea central como del límite de control. Una conclusión similar se observa en la gráfica de control \bar{X} para los factores temperatura y tiempo (figura 3.10) en las cuales, se observan diferencias entre los dos niveles de temperatura (A1 y A2). La ausencia de control estadístico sobre el efecto de la temperatura encontrada en términos de pérdida de masa durante los tratamientos térmicos a 1200 y 1450°C indica que la temperatura es un factor principal sobre la degradación de los materiales en términos de pérdida de masa.

Para ambos materiales, el efecto de la orientación se encuentra controlado estadísticamente como se observa en las gráficas de probabilidad normal (figura 3.9) y en las gráficas de control R para el factor orientación (figura 3.10) que significa que la orientación no influye sobre la degradación del material, es decir no es un factor principal.

De las gráficas de probabilidad normal (figura 3.9) se observa que el tiempo podría ser un factor principal para ambos materiales, siendo su efecto más débil que el de la temperatura. El tiempo para probetas del material A-84-A-16-0 no está controlado estadísticamente como se observa en la gráfica de control R para el factor tiempo (figura 3.12.a) la cual indica que el tiempo es un factor principal. El hecho de que el efecto del tiempo es más débil que el de la temperatura se observa en la gráfica de control \bar{X} para los factores orientación y tiempo (figura 3.11.a) y para los factores orientación y temperatura (figura 3.12.a) en las cuales el incremento en los valores del tiempo desde tiempos cortos (15 min) hasta tiempos largos (60 min) es menos significativo que en el caso de la temperatura (figura 3.12.a).

Sin embargo, para probetas del material B-85-B-15-2.5 la gráfica de control R para el factor tiempo (figura 3.12.b) muestra que el tiempo está controlado estadísticamente. Además, los valores correspondientes en la gráfica de control \bar{X} para los factores orientación y tiempo (figura 3.11.b) se encuentran entre los límites de control. Por tanto el tiempo no se puede considerar como factor principal para probetas del material B-85-B-15-2.5.

Una interacción temperatura-tiempo se aprecia en la gráfica de probabilidad normal para probetas del material B-85-B-15-2.5 (figura 3.9.b). Esta interacción se observa también claramente en la gráfica de control \bar{X} para los factores temperatura y tiempo (figura 3.10.b) en la cual se muestra el fuerte efecto del período de tiempo mayor (60 min) para la temperatura de 1450°C.

3.5.2. Relación entre las condiciones atmosféricas durante los tratamientos térmicos, las modificaciones microestructurales sufridas por los materiales y los resultados del experimento factorial para la pérdida de masa

La degradación de los materiales en términos de pérdida de masa se debe a las distintas reacciones analizadas en la introducción (apartados 1.3.2. y 1.3.3.) que pueden tener lugar en los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al y que van a depender de la permeabilidad de las probetas, de la temperatura y de la atmósfera existente en el interior del horno. En este apartado se explica la relación existente entre las condiciones atmosféricas durante los tratamientos térmicos, las modificaciones microestructurales sufridas por los materiales y los resultados del experimento factorial para la pérdida de masa.

Como dato experimental sobre la atmósfera existente en el interior del horno se conoce el porcentaje en volumen de CO, siendo del 1.1% vol y del 3.3% vol a las temperaturas de 1200 y 1450°C respectivamente. A partir de estos datos se pueden conocer las presiones parciales de CO en la atmósfera del horno que son de 1.1×10^{-2} y 3.3×10^{-2} atm a las temperaturas de 1200 y 1450°C respectivamente. Respecto a la presión parcial de O₂ existente en el horno, no es posible calcularla como la P_{O₂} en equilibrio con CO a partir de relaciones tales como la reacción [1.4] ya que se trabaja en flujo de gas. Lo único que se conoce es la pureza del gas utilizado (99.995% pureza, 3 ppm de O₂) a partir de la cual se puede prever que la presión parcial de oxígeno en este gas no será superior a 3×10^{-6} atm. Pero, en la atmósfera del horno, la cantidad de O₂ podría ser superior debido a que no se trabaja en condiciones estanco, o menor debido a las reacciones de oxidación del grafito y el carbón residual procedente de la pirólisis de las resinas, dando lugar a CO.

La primera reacción a considerar a la hora de analizar la pérdida de masa es la oxidación del carbón residual y del grafito que puede tener lugar, debido a la existencia de O_2 en la atmósfera del horno, de acuerdo a la reacción [1.4] descrita en la introducción (apartado 1.3.2.). Esta reacción siempre es favorable termodinámicamente por lo que puede tener lugar tanto en los materiales de MgO-C como en los de MgO-C-Al. La oxidación de distintos grafitos en aire, ha sido observada por otros autores para temperaturas superiores a $500^\circ C$ (75, 95-97). De los resultados obtenidos en este trabajo mediante el análisis termogravimétrico (figura 2.3, apartado 2.1.3.1.), la oxidación del carbón residual y del grafito de los refractarios de magnesia-grafito en aire puede tener lugar a temperaturas mayores a $530^\circ C$. Parte del CO detectado en la atmósfera del horno puede ser producto de esta reacción.

El aluminio existente en los materiales de MgO-C-Al debería reaccionar con el O_2 existente en la atmósfera del horno o el procedente del aire ocluido en los poros para formar Al_2O_3 dado que la formación de esta fase, como se puede deducir al analizar el diagrama de Ellingham-Richardson (figura 1.3, apartado 1.3.2.), es más favorable termodinámicamente que la oxidación del carbón. En ninguna de las probetas analizadas en este estudio se ha detectado Al_2O_3 (figura 3.7) pero, esto no indicaría que, en algún momento durante los tratamientos térmicos, se haya formado Al_2O_3 por reacción directa del Al y el O_2 , ya que sí que se detecta espinela, fase más estable, que podría haberse formado vía la reacción [1.13]. Sin embargo, se ha observado experimentalmente en ensayos en aire que el carbón reacciona con el O_2 a temperaturas mayores a $530^\circ C$ (apartado 2.1.3.1.), siendo su cinética de oxidación muy elevada para temperaturas mayores a $600^\circ C$ (75), mientras que la formación de Al_2O_3 por reacción directa entre el Al metal y el O_2 sólo se ha observado a temperaturas mayores a $950^\circ C$ (apartado 2.1.3.1.). Además según los datos bibliográficos (167), la reacción de formación de la Al_2O_3 a partir de la reacción directa entre el Al y el O_2 sólo tiene lugar a temperaturas mayores a $800^\circ C$. Estos resultados indican que, al menos a temperaturas inferiores a $950^\circ C$, el Al metálico no juega un papel como antioxidante en el sentido de una especie que consume el O_2 evitando la oxidación del grafito.

Por otra parte, la presencia de Al_4C_3 en el interior de las probetas tratadas a $1200^\circ C$ (figura 3.7) indica que el Al tampoco ha actuado como antioxidante a temperaturas superiores a $950^\circ C$.

La segunda reacción a considerar es la reducción carbotermal [1.6], descrita en el capítulo 1 (apartado 1.3.2.) la cual podría tener lugar tanto en probetas del material de MgO-C (A-84-A-16-0) como en las del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) a 1200 y/o $1450^\circ C$ dependiendo de las condiciones internas. De acuerdo con los diagramas de Ellingham-Richardson (figura 1.3, apartado 1.3.2.), la reducción carbotermal tiene lugar a la temperatura de $1860^\circ C$ para presiones parciales de CO y de Mg (g) iguales a 1 atm, siendo la presión parcial de equilibrio de O_2 de 10^{-15} atm. Si la temperatura o las presiones parciales de los gases disminuyen, la presión parcial de O_2 en equilibrio también disminuye siendo siempre menor de 10^{-15} atm. El que tenga o no lugar la reducción carbotermal a temperaturas inferiores a $1400^\circ C$, de acuerdo con los datos mostrados por Yamaguchi (102), no depende de las presiones parciales de los gases producto sino que viene determinada por la reacción en estado sólido entre la magnesia y el grafito y, por tanto, la reducción carbotermal a la temperatura de $1200^\circ C$ estará determinada por la cinética de dicha reacción. Por ello, esta reacción no tiene lugar a temperaturas inferiores a $1400^\circ C$, al menos de manera extensa, de acuerdo con los datos de otros autores que no observan la reducción carbotermal a la temperatura de $1200^\circ C$ en atmósfera de N_2 , Ar, CO o aire (71, 98-104). En ninguno de los ensayos aquí realizados a $1200^\circ C$ se detectó MgO originada por la reprecipitación del Mg(g) por lo que, es posible deducir que la reducción carbotermal no tiene lugar a esta temperatura en ninguno de los materiales estudiados, de acuerdo con los resultados de la bibliografía.

Sin embargo, a temperaturas superiores a $1400^\circ C$, la cinética de la reacción en estado sólido entre la magnesia y el grafito es suficientemente alta como para que la reducción carbotermal dependa de las presiones parciales de los gases producto (102) y ha sido observada por otros autores en flujo de N_2 , Ar, (98-102).

La observación microestructural (apartado 3.4.) de las probetas demostró que no tenía lugar la formación de la capa densa ni de partículas aisladas de MgO sobre la superficie de

las probetas a ninguna temperatura de ensayo. Sin embargo, se encontró MgO originada por la reoxidación de Mg(g) a la salida del horno cuando las probetas de ambos materiales fueron tratadas térmicamente a 1450°C. Esto demuestra que, de acuerdo con los datos obtenidos por otros autores (98-102), a 1450°C ha tenido lugar la reducción carbotermal.

La presión parcial de CO en el interior de las probetas se desconoce, pero es posible deducirla a partir de dos hipótesis. Se puede tomar como una primera hipótesis que el interior de la probeta es un sistema cerrado y que en los poros existe aire. El O₂ existente en el aire ocluido en los poros reaccionará con el carbón residual o con el grafito del material generando CO. Teniendo en cuenta que el aire está constituido por un 21 % en masa de O₂ y un 79 % en masa de N₂ y considerando el equilibrio descrito por la reacción [1.4], la presión parcial de CO así calculada es de 0.32 atm. Otra hipótesis es considerar que la probeta es un sistema abierto cuyo interior está en equilibrio con la atmósfera externa y, por tanto, la presión parcial de CO es la misma que la existente en la atmósfera del horno a la temperatura de tratamiento considerada ($P_{CO} = 3.3 \times 10^{-2}$ atm a 1450°C). El que tenga lugar la reducción carbotermal en los materiales estudiados durante los tratamientos térmicos a 1450°C, de acuerdo con los datos experimentales, es justificable termodinámicamente a partir del margen de presiones parciales de CO consideradas como hipótesis ($P_{CO} \sim 10^{-2}$ - 3.2×10^{-1} atm). Para estas presiones y de acuerdo con el diagrama de Ellingham-Richardson donde se representan la reacción [1.4] para distintos valores de P_{CO} y la reacción [1.7] para distintos valores de P_{Mg} (figura 1.5, apartado 1.3.2.), la reducción carbotermal a la temperatura de 1450°C tiene lugar para presiones parciales de Mg < 10^{-2} atm.

El que tenga lugar la reducción carbotermal de la MgO apoya la hipótesis en la que se considera a las probetas como sistema cerrado. La presión parcial de oxígeno en equilibrio para que la reducción carbotermal tenga lugar a la temperatura de 1450°C, como se calculó anteriormente utilizando los diagramas de Ellingham-Richardson (figura 1.3, apartado 1.3.2.) es $P_{O_2} < 10^{-15}$ atm. Si se considera que el interior de la probeta es un sistema cerrado, se puede calcular la P_{O_2} en equilibrio con la P_{CO} de acuerdo a la reacción [1.4] y utilizando los diagramas de Ellingham-Richardson. Considerando la $P_{CO} = 0.32$ atm, la P_{O_2} en equilibrio a 1450°C es de 10^{-17} atm, inferior a la máxima permitida para que la reducción carbotermal tenga lugar. Sin embargo, si se considera a la probeta como un sistema abierto en equilibrio

con el exterior se tiene que $P_{O_2} \sim 10^{-6}$ atm por lo que, la reducción carbothermal no tendrá lugar.

El Mg (g) procedente de la reacción carbothermal se difunde hacia el exterior de las probetas, como se menciona en la bibliografía (71, 98-102) y puede reoxidarse en la superficie de las probetas, dando MgO, al reaccionar con el O_2 o CO existentes en la atmósfera del horno. Sin embargo, esta reoxidación en la superficie no tiene lugar en las probetas aquí estudiadas (figuras 3.4 y 3.6, apartado 3.4.). Este hecho indica que, al menos cerca de la superficie de las probetas, la P_{O_2} es muy baja, del orden de la que existía en el gas entrante (3×10^{-6} atm) ya que, de acuerdo con Lou y col. (90), 10^{-6} atm es el valor de presión mínima por encima del cual una fase gas puede considerarse como reactivo en las reacciones. La otra vía de formación de MgO es la recombinación de los gases producto de la reducción carbothermal (CO y Mg) para generar MgO y C, forzando la reacción [1.6] hacia la izquierda. A la temperatura de 1450°C , las presiones parciales de equilibrio de CO (g) y Mg (g) de la reacción [1.6] son $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ atm (109). Si bien la P_{CO} detectada es suficiente para que tenga lugar esta recombinación a 1450°C , la P_{Mg} , que no se conoce experimentalmente y, además no existen datos en la bibliografía que indiquen dicha presión parcial de Mg (g), debe ser inferior a $10^{-2} - 10^{-3}$ atm porque no se ha observado MgO en la superficie de las probetas (figuras 3.4 y 3.6). Al disminuir la temperatura, las presiones parciales de equilibrio de CO (g) y Mg (g) de la reacción [1.6] disminuyen notablemente, por ejemplo, a temperaturas del orden de 600°C ($P_{CO} = P_{Mg} \sim 10^{-10}$ atm). Por ello, cuando el Mg (g) alcanza zonas más frías del horno es posible que se fuerce la reacción [1.6] hacia la izquierda formándose MgO y C. En la zona cercana a la puerta del horno la temperatura es del orden de 600°C , por lo que es posible que tenga lugar la reacción entre el Mg (g) y el CO para dar MgO, incluso a presiones parciales de Mg (g) inferiores, de acuerdo con lo observado en este estudio. Otro factor que puede contribuir a la reprecipitación del Mg (g) es que, al existir un gradiente de concentración de presiones de O_2 entre el interior del horno y el exterior, el Mg (g) que fluye con el gas que se introduce al horno se reoxida con el O_2 , formando la MgO observada en la puerta fría del horno.

En resumen, la pérdida de masa de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al a la temperatura de 1450°C se debe por la reacción de oxidación del grafito y del carbón residual

procedente de la pirólisis (reacción [1.4]) más la reducción carbotermal de la magnesia por el carbón residual y el grafito (reacción [1.6]).

A partir de la discusión hasta aquí realizada, es posible explicar los resultados del experimento factorial para el material de MgO-C en lo que se refiere a la pérdida de masa.

A partir de los resultados mostrados en el apartado 3.5.1., se ha observado que la temperatura de tratamiento y el tiempo de permanencia a dicha temperatura son factores principales sobre la degradación del material de MgO-C (A-84-A-16-0) en términos de pérdida de masa. Esto significa que la degradación de los materiales de MgO-C en términos de pérdida de masa, en el margen de temperaturas (1200 a 1450°C) y tiempo (15 a 60 min), es función del tiempo de permanencia de las probetas a la temperatura máxima de ensayo y de esta temperatura máxima, independientemente de la orientación de las probetas.

En probetas del material A-84-A-16-0, la pérdida de masa durante los tratamientos térmicos va acompañada por un incremento en la porosidad, como se muestra en las tablas 3.II y 3.X. Las dos reacciones que tienen lugar en estos materiales son la oxidación del grafito y del carbón residual (reacción [1.4]) y la reducción carbotermal (reacción [1.6]), que conducen a la pérdida de masa e incremento de porosidad, y por tanto son las responsables de la degradación del material. La oxidación del grafito y del carbón residual tiene lugar a temperaturas de 1200°C y 1450°C, mientras que la reacción [1.6] sólo tiene lugar de forma extensa a 1450°C. El efecto principal de la temperatura sobre la degradación en términos de pérdida de masa se explica debido al cambio en las reacciones que tienen lugar: únicamente la oxidación del grafito y del carbón residual a 1200°C y la oxidación del grafito y del carbón residual más la reducción carbotermal a 1450°C. El que el tiempo sea un factor principal se explica porque, dado que no existe ningún mecanismo inhibidor de las reacciones [1.4] y [1.6], tiempos más largos implican una mayor extensión de las reacciones.

En el material de MgO-C-Al tienen lugar modificaciones microestructurales distintas al aumento de la porosidad debido a las nuevas fases que se forman durante los tratamientos (apartado 3.4.).

En probetas del material B-85-B-15-2.5, la pérdida de masa a 1450°C va acompañada por un incremento en la porosidad (tablas 3.III y 3.X). En el interior de las probetas tratadas a 1200°C se observa la formación de Al_4C_3 y MgAl_2O_4 , mientras que en la superficie sólo se observa la formación de MgAl_2O_4 (figura 3.7). A la temperatura de 1450°C no se observa Al_4C_3 en el interior y sólo aparece como nueva fase formada la MgAl_2O_4 tanto en el interior como en la superficie (figura 3.7).

La temperatura es el único factor principal para la degradación del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) en términos de pérdida de masa. Por otra parte, se ha observado una interacción temperatura-tiempo. Así pues, la degradación en términos de pérdida de masa del material MgO-C-Al en el margen de temperaturas (1200 a 1450°C) y tiempo (15 a 60 min) empleados en este estudio, es función de la temperatura máxima de tratamiento y el tiempo de permanencia a esta temperatura máxima únicamente tiene influencia a la temperatura más alta.

La única reacción que conduce a la formación de Al_4C_3 es la reacción [1.8] (apartado 1.3.3.) que no implica pérdida de masa y es ligeramente expansiva. Las presiones parciales de equilibrio de CO y O_2 teóricas obtenidas a través de las constantes de equilibrio de las reacciones de descomposición del Al_4C_3 , donde intervienen el O_2 o el CO como gas reactivo (reacciones [1.11 y 1.12], apartado 1.3.3.), son: $P_{\text{CO}} \sim 10^{-6}$ y 10^{-4} atm y $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-29}$ y 10^{-25} atm a las temperaturas de 1200 y 1450°C respectivamente. Para presiones parciales mayores que las teóricas el Al_4C_3 no es estable. Dado que en la atmósfera del horno existen presiones parciales de CO de 1.1×10^{-2} y 3.3×10^{-2} atm a 1200 y 1450°C respectivamente y presiones parciales de $\text{O}_2 \sim 10^{-6}$ atm a ambas temperaturas, más elevadas que las correspondientes presiones parciales de equilibrio teóricas de CO y O_2 para la estabilidad del Al_4C_3 , esta fase no se forma en la superficie de las probetas bajo ninguna de las condiciones atmosféricas de trabajo utilizadas (figura 3.7). A partir de la discusión sobre la reducción carbotermal se había deducido que las condiciones más razonables a considerar a la hora de analizar lo que ocurría en el interior de las probetas eran las de sistema cerrado. En este caso, en las zonas donde existen poros se tendría $P_{\text{CO}} \sim 0.32$ atm y $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-18}$ atm, también superiores a las presiones de equilibrio teóricas para la estabilidad del Al_4C_3 . La presencia del Al_4C_3 en el interior de las probetas a la temperatura de 1200°C indica que las

condiciones $P_{CO} \sim 0.32$ atm y $P_{O_2} \sim 10^{-18}$ atm se cumplen únicamente en zonas muy localizadas en los poros y en zonas donde la permeabilidad es alta, próximas a la superficie. Sin embargo deben existir zonas en la matriz en las cuales existen contactos entre el aluminio metal y el grafito y donde se generan presiones parciales locales de CO y O_2 mucho menores que las P_{CO} y P_{O_2} teóricas para la descomposición del Al_4C_3 (10^{-6} y 10^{-29} atm respectivamente) y es en esas zonas de contacto donde el carburo de aluminio se forma. La desaparición del Al_4C_3 del interior de las probetas a la temperatura de $1450^\circ C$, puede estar relacionada con la reducción carbotermal (reacción [1.6]), que se produce en el interior de las probetas, aún en zonas de contacto íntimo entre las distintas fases, generándose P_{CO} mayores que la presión parcial de equilibrio de CO ($P_{CO} = \sim 10^{-4}$ atm) teórica para la descomposición del Al_4C_3 a la temperatura de $1450^\circ C$.

En principio, cualquiera de las reacciones [1.9-1.19] (apartado 1.3.3.) pueden dar lugar a la formación de $MgAl_2O_4$ en las probetas del material de MgO-C-Al, ya sea de forma directa o, indirecta con fase intermedia la Al_2O_3 .

La formación de la $MgAl_2O_4$ en el interior de las probetas tratadas a las dos temperaturas, si bien la cantidad observada es mayor en las probetas tratadas a temperatura de $1450^\circ C$ (figura 3.6, apartado 3.4.), parece estar directamente relacionada con la descomposición del Al_4C_3 , ya que esta fase desaparece completamente del interior de las probetas a $1450^\circ C$ (figura 3.7.b, apartado 3.4.). Por tanto, la formación de la $MgAl_2O_4$ del interior puede deberse a cualquiera de las reacciones de descomposición del Al_4C_3 descritas en el apartado 1.3.3. (reacciones [1.9-1.14]). La reacción [1.9] genera Mg (g) y, por tanto, conduciría a una mayor pérdida de masa y, además, daría lugar a la formación de MgO por reoxidación del Mg (g) en la superficie del material o en la puerta fría del horno. El hecho de que a la temperatura de $1200^\circ C$ se observe $MgAl_2O_4$ en el interior de las probetas (figura 3.6.b) y sin embargo no se observe MgO reoxidada ni en la superficie de las probetas ni en la zona fría del horno, parece indicar que dicha reacción no tiene lugar.

Las reacciones de formación de la $MgAl_2O_4$ en las que interviene O_2 como gas reactivo, ya sea de forma directa (reacción [1.12]) o con la formación de Al_2O_3 como fase intermedia (reacción [1.14]) y posterior reacción con la MgO (reacción [1.13]), pueden tener

lugar siempre y cuando el O_2 difunda a través del material. Por tanto, si el O_2 fuera el responsable de la descomposición del Al_4C_3 para formar la $MgAl_2O_4$, esta fase se formaría en primer lugar en las zonas cercanas a la superficie de las probetas. En las probetas tratadas a $1200^\circ C$ únicamente reaccionaría el Al_4C_3 cercano a la superficie y el Al_4C_3 restante, detectado por DRX (figura 3.7) sería el localizado en el interior. En este caso, se observaría una acumulación de $MgAl_2O_4$ blanca cerca de la superficie de las probetas, en contradicción con las observaciones (figura 3.6). Dado que la $MgAl_2O_4$ blanca aparece distribuida de manera uniforme por todo el interior de las probetas, su formación no tiene lugar a través de las reacciones de descomposición del Al_4C_3 con el O_2 como gas reactivo. Por lo tanto, las reacciones de formación de la $MgAl_2O_4$ en las que interviene CO como gas reactivo, ya sea de forma directa (reacción [1.10]) o con la formación de Al_2O_3 como fase intermedia (reacción [1.11]) y posterior reacción con la MgO (reacción [1.13]), deben ser las responsables de la descomposición del Al_4C_3 en el interior de las probetas, y como consecuencia de ello, de la formación de la $MgAl_2O_4$ blanca del interior.

Como se mencionó anteriormente, a la temperatura de $1200^\circ C$ el Al_4C_3 se encuentra localizado en la matriz donde existen presiones parciales locales de CO más bajas que la correspondiente presión parcial de equilibrio teórica para la descomposición de dicho carburo ($P_{CO} = 10^{-4}$ atm) a esta temperatura. Teniendo en cuenta las mismas consideraciones sobre la localización de la $MgAl_2O_4$ blanca que en el caso del O_2 , el CO (g) necesario para que la reacción de descomposición del Al_4C_3 tenga lugar no procede del exterior de las probetas. Existen dos fuentes de producción de CO en el interior de las probetas: la oxidación del grafito por el aire ocluido en los poros y la reducción carbotermal de la magnesia. Como se ha discutido anteriormente, el segundo proceso no tiene lugar hasta $1450^\circ C$ pero, el CO originado en los poros a $T < 1200^\circ C$ puede fluir a través del material hacia lugares donde las características microestructurales -existencia de contactos Al_4C_3 -MgO- sean las adecuadas para la formación de la $MgAl_2O_4$ blanca. Por ello, en las probetas tratadas a $1200^\circ C$, en las que la reducción carbotermal no tiene lugar, la $MgAl_2O_4$ blanca es mucho más escasa que en las probetas tratadas a $1450^\circ C$ (figura 3.6).

Resumiendo, se puede considerar que la formación de la $MgAl_2O_4$ en el interior de las probetas se debe a la descomposición del Al_4C_3 , a través de las reacciones donde

interviene CO (g) como reactivo, ya sea de forma directa (reacción [1.10]) o con la formación de Al_2O_3 como fase intermedia (reacción [1.11]) y posterior reacción con la MgO (reacción [1.13]). El que no se detecte la fase intermedia Al_2O_3 en los difractogramas de DRX parece indicar que la formación de MgAl_2O_4 ocurre más fácilmente a través de la reacción directa entre el Al_4C_3 y la MgO (reacción [1.10]).

La formación de la espinela verde en la superficie de las probetas tratadas a 1200 y 1450°C no se debe a la descomposición del Al_4C_3 ya que, en las condiciones de trabajo, esta fase no se forma en la superficie de las probetas (figura 3.7.a, apartado 3.4.). Por tanto, la formación de esta MgAl_2O_4 se debe a la reacción directa entre el Al (l) y la MgO (s) (reacciones [1.15-1.19]). La formación de las MgAl_2O_4 en la superficie de las probetas puede tener lugar a través del paso intermedio de formación de la Al_2O_3 al reaccionar Al (l) y CO (g) (reacción [1.19]), y posterior reacción de la Al_2O_3 con la MgO (reacción [1.13]) ya que dicha reacción entre la Al_2O_3 y la MgO es termodinámica y cinéticamente favorable para temperaturas mayores a 1200°C (189). Sin embargo, el que no se detecte la fase intermedia Al_2O_3 en los difractogramas de DRX parece indicar que la formación de las MgAl_2O_4 en la superficie de las probetas no tiene lugar a través de la reacción [1.19]. La formación de las MgAl_2O_4 superficiales a $T < 1200^\circ\text{C}$, no tiene lugar a través de la reacción [1.15] porque no se observa MgO reoxidada en la superficie de las probetas ni en la puerta fría del horno en las probetas tratadas a la temperatura de 1200°C.

La reacción [1.17] entre el Al (l) y la MgO (s) para formar MgAl_2O_4 y la aleación Mg_xAl_y (Mg_2Al_3 o Mg_3Al_2) (reacciones [1.17.a y 1.17.b]) es difícil que tenga lugar en los materiales de MgO-C-Al. Dicha aleación Mg_xAl_y ha sido observada en materiales de MgO (90-80% en masa) y Al (10-20% en masa) (92, 112) en el rango de temperaturas 750-900°C. Para la formación de estas aleaciones, que solamente han sido observadas en materiales de MgO-Al (92, 112), se necesita que reaccionen 4 o 6.5 moles de Al, según la aleación formada, con 4 moles de MgO. Esta proporción de MgO y Al es muy improbable en materiales con un 5% en masa de aluminio como máximo. Además, en los materiales de MgO-C-Al, la formación del Al_4C_3 (reacción [1.8]) a las temperaturas comprendidas entre 800-900°C es más favorable termodinámicamente que las reacciones de formación de las aleaciones. En los materiales de MgO-C-Al, la presencia del C no favorece la formación de

las aleaciones Mg_2Al_3 y Mg_3Al_2 , debido a que el C reacciona con el Al para formar el Al_4C_3 . Por otra parte estas aleaciones se disocian a temperaturas mayores a $900^{\circ}C$ formando $Mg(g)$ que formaría $MgO(s)$ en la superficie o en la puerta fría del horno no observada a la temperatura de $1200^{\circ}C$ (92, 112). Como resumen, se puede concluir que en las condiciones de trabajo utilizadas en esta tesis, la formación de las $MgAl_2O_4$ en la superficie de las probetas no tiene lugar de acuerdo a las reacciones [1.17.a y 1.17.b].

Las reacciones [1.16 y 1.18], en las que intervienen CO y O_2 como gases reactivos respectivamente, son las únicas reacciones posibles a través de las cuales se forma la $MgAl_2O_4$ observada en la superficie de las probetas a las temperaturas de tratamiento empleadas en este estudio, ya que ambas reacciones son termodinámicamente favorables a las temperaturas de tratamiento bajo las presiones parciales de CO ($\sim 10^{-2}$ atm) y de O_2 ($\sim 10^{-6}$ atm) existentes en la atmósfera del horno. La reacción [1.16] muestra unos valores de ΔG de -340 y -166 KJ a las temperaturas de 1200 y $1450^{\circ}C$ respectivamente para la P_{CO} considerada. La reacción [1.18] por su lado, muestra unos valores de ΔG de -1044 y -921 KJ a las temperaturas de 1200 y $1450^{\circ}C$ respectivamente para la P_{O_2} considerada. Ambas reacciones pueden tener lugar a las dos temperaturas de tratamiento utilizadas, siendo más favorable termodinámicamente la reacción [1.18].

En resumen, en el material de $MgO-C-Al$ se produce una serie de reacciones durante los tratamientos térmicos a alta temperatura, distintas de la oxidación del grafito y el carbón residual (reacción [1.4]) y de la reducción carbotermal de la magnesia (reacción [1.6]), que dan lugar a modificaciones microestructurales en el material. La reacción de formación del Al_4C_3 (reacción [1.8]), que tiene lugar a temperaturas menores a $1200^{\circ}C$, no implica pérdida de masa (apartado 1.3.3.). Las reacciones [1.10] y [1.11], que dan lugar a la formación de $MgAl_2O_4$ blanca en el interior de las probetas a temperaturas iguales o mayores a $1200^{\circ}C$, a partir de Al_4C_3 y donde el CO es el gas reactivo, implican ganancia de masa y son expansivas (apartado 1.3.3.). Las reacciones que dan lugar a la formación de $MgAl_2O_4$ verde en la superficie de las probetas tratadas a 1200 y $1450^{\circ}C$, reacciones [1.16 y 1.18], en las que intervienen CO y O_2 como gases reactivos respectivamente, implican ganancia de masa y son expansivas (apartado 1.3.3.). Consecuentemente, ninguna de estas reacciones pueden ser responsables de la degradación del material de $MgO-C-Al$ en términos de pérdida de

masa. Por otra parte, dado que la mayoría son reacciones expansivas, tampoco pueden dar lugar al aumento de la porosidad de este material durante los tratamientos térmicos (tabla 3.X).

A partir de lo expuesto sobre las reacciones adicionales que tienen lugar en el material de MgO-C-Al, es posible concluir que, el hecho de que la temperatura sea un factor principal de la degradación de probetas de este material en términos de pérdida de masa, se puede explicar, como en el caso del material de MgO-C, a partir de las reacciones de oxidación del grafito y del carbón residual y de la reducción carbotermal de la magnesia. A bajas temperaturas solamente la oxidación del grafito y del carbón residual contribuye a la degradación mientras que, a altas temperaturas tanto la oxidación del grafito y del carbón residual como la reducción carbotermal tienen lugar en el material.

Sin embargo, en el material de Mg-C-Al, el tiempo no es factor principal y, únicamente aparece como factor determinante de la degradación del material a alta temperatura (interacción temperatura-tiempo, apartado 3.5.1.). Este hecho se debe a las modificaciones microestructurales que sufre el material debido a la presencia del Al. A baja temperatura, la única reacción que produce degradación es la oxidación del carbón por el gas atrapado en los poros, muy limitada debido a la baja porosidad de este material ($\sim 3.6\%$ en volumen, tabla 3.X), y por el gas atmosférico. Además, la espinela superficial (figura 3.6.a y 3.6.c), formada a baja temperatura, sirve como barrera para la difusión de este O_2 . De hecho, en el interior de las probetas hay Al_4C_3 lo cual, como se discutió anteriormente, indica condiciones atmosféricas de bajo contenido en O_2 . Por el contrario, la reducción carbotermal es una reacción interna, uno de sus productos, el CO, es consumido para formar la espinela blanca en el interior del material vía las reacciones [1.10] y [1.11] y otro, el $Mg_{(g)}$, escapa al exterior de las probetas. No existe ningún mecanismo inhibidor de esta reacción y, por ello, su extensión (i.e. el alcance de la degradación) es función del tiempo de estancia de las probetas a la temperatura de tratamiento.

3.6. DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES EN TÉRMINOS DE RESISTENCIA A LA FRACTURA

3.6.1. Análisis de las gráficas

En la figura 3.13 se muestran las gráficas de probabilidad normal de los valores de resistencia a la fractura de ambos materiales. Para las probetas del material A-84-A-16-0 (figura 3.13.a), todos los valores se pueden integrar en una línea recta ($R=0.97$). Para las probetas del material B-85-B-15-2.5 (figura 3.13.b), todos los valores exceptuando a los correspondientes al efecto de la temperatura y a la interacción temperatura-orientación se pueden integrar en una línea recta.

En la figura 3.14 se representan las gráficas de control \bar{X} de los valores de resistencia a la fractura de ambos materiales para los factores orientación (C) y tiempo (B) y las gráficas de control R asociadas para el factor temperatura (A). En la gráfica de control \bar{X} para el material A-84-A-16-0 (figura 3.14.a) se encuentran tres puntos fuera de los límites de control, estando los valores para el nivel C1 por encima de la media de todos los valores ($\bar{\bar{X}}$), y los correspondientes al nivel C2 por debajo de dicho valor. En la gráfica de control R todos los valores se encuentran situados por encima de la línea central \bar{R} , pero sólo el valor correspondiente a la combinación C2B1 se encuentra fuera del límite de control. En la gráfica de control \bar{X} para el material B-85-B-15-2.5 (figura 3.14.b) todos los valores se encuentran entre los límites de control. En la gráfica de control R todos los valores se encuentran por encima de la línea central \bar{R} , estando tres de ellos fuera del límite de control.

La figura 3.15 muestra las gráficas de control \bar{X} de los valores de resistencia a la fractura de ambos materiales para los factores orientación (C) y temperatura (A) y las gráficas de control R asociadas para el factor tiempo (B). En la gráfica de control \bar{X} para el material A-84-A-16-0 (figura 3.15.a), las combinaciones AC1 se encuentran situadas por encima del límite de control superior, mientras que las combinaciones AC2 se encuentran localizadas por debajo del valor medio $\bar{\bar{X}}$ y el valor C2A2 se encuentra situado por debajo del límite de control inferior. Para una muestra de tamaño $n=4$, utilizando los dos niveles del factor A y B, los niveles C1 y C2 se encuentran por encima y por debajo de los límites

de control superior e inferior respectivamente. En la gráfica de control \bar{R} solamente el valor C1A2 se encuentra situado por encima tanto de la línea central \bar{R} como del límite de control. En la gráfica de control \bar{X} para el material B-85-B-15-2.5 (figura 3.15.b), las combinaciones A1C se encuentran localizadas por encima del límite de control superior, mientras que las combinaciones A2C se encuentran situadas por debajo del límite de control inferior. En la gráfica de control \bar{R} , los valores se encuentran localizados por debajo de la línea central \bar{R} , excepto el valor correspondiente a la combinación A2C2 que se encuentra situado entre la línea central y el límite de control.

En la figura 3.16 se representan las gráficas de control \bar{X} de los valores de resistencia a la fractura de ambos materiales para los factores temperatura (A) y tiempo (B) y las gráficas de control \bar{R} asociadas para el factor orientación (C). En la gráfica de control \bar{X} para el material A-84-A-16-0 (figura 3.16.a) todos los valores exceptuando el correspondiente a la combinación A2B1 se encuentran localizados entre los límites de control. Para una muestra de tamaño $n=4$, utilizando los dos niveles del factor B y C, los niveles A1 y A2 se encuentran situados entre los límites de control. En la gráfica de control \bar{R} , todos los valores se encuentran localizados por encima de la línea central \bar{R} y las combinaciones A2B se encuentran situadas por encima del límite de control. En la gráfica de control \bar{X} para las probetas del material B-85-B-15-2.5 (figura 3.16.b), las combinaciones A1B se encuentran por encima del límite de control superior, mientras que las combinaciones A2B se encuentran situadas por debajo del límite de control inferior. En la gráfica de control \bar{R} todos los valores se encuentran localizados entre la línea central \bar{R} y el límite de control.

A partir de los valores de resistencia a la fractura mostrados en la gráfica de probabilidad normal de probetas del material A-84-A-16-0 (figura 3.13.a), se observa que todos los valores se ajustan a una línea recta y por tanto no se puede obtener información de la misma. Sin embargo las gráficas de control \bar{X} y \bar{R} para este material presentan datos de interés.

De la gráfica de control \bar{R} de los valores de resistencia a la fractura de probetas del material A-84-A-16-0 para el factor orientación (figura 3.16.a), se observa que la orientación no se encuentra controlada estadísticamente, porque todos los valores se encuentran por

encima de la línea central \bar{R} y los valores correspondientes a las combinaciones A2 se encuentran situadas fuera del límite de control. Esta ausencia de control estadístico se puede observar claramente al analizar la gráfica de control \bar{X} para los factores de la orientación y la temperatura (figura 3.15.a) usando una muestra $n=4$, ya que los valores correspondientes a cilindros paralelos (C1) se encuentran localizados por encima del límite de control superior y los valores correspondientes a cilindros perpendiculares (C2) se encuentran situados por debajo del límite de control inferior. La gráfica de control \bar{X} para los factores orientación y tiempo (figura 3.14.a) también indica la ausencia de control estadístico para la orientación. Esta ausencia de control estadístico revela que la orientación es un factor principal sobre la degradación de probetas A-84-A-16-0 debido a los tratamientos térmicos.

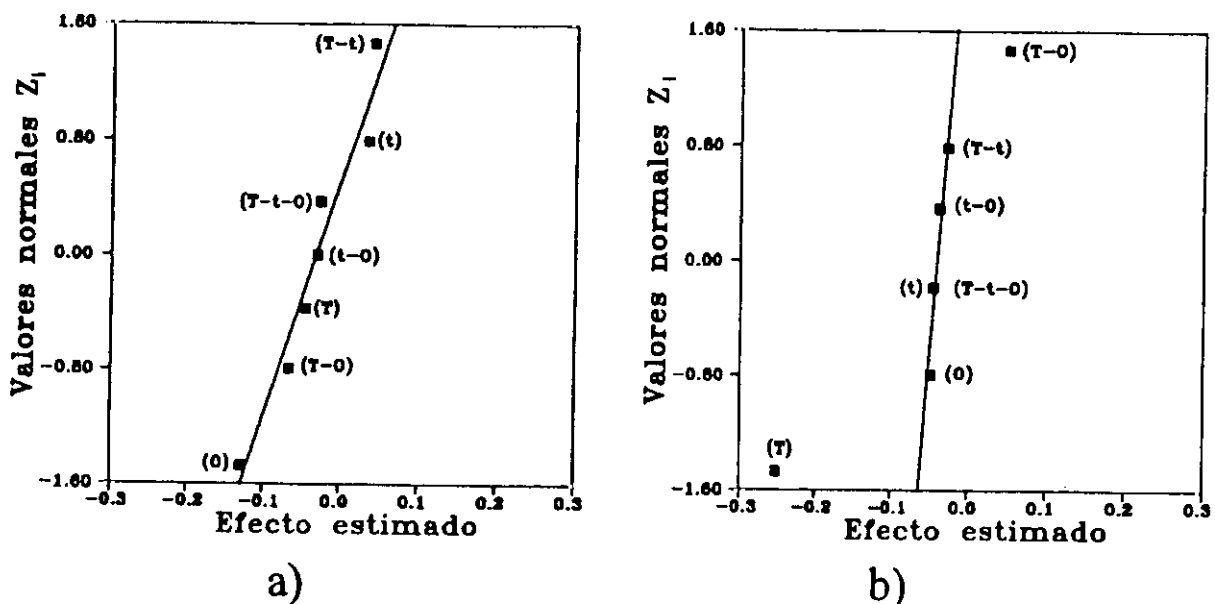


Figura 3.13. Gráficas de probabilidad normal de los efectos estimados para los valores de resistencia a la fractura. T= temperatura, t= tiempo, O= orientación

a) Material A-84-A-16-0, b) material B-85-B-15-2.5

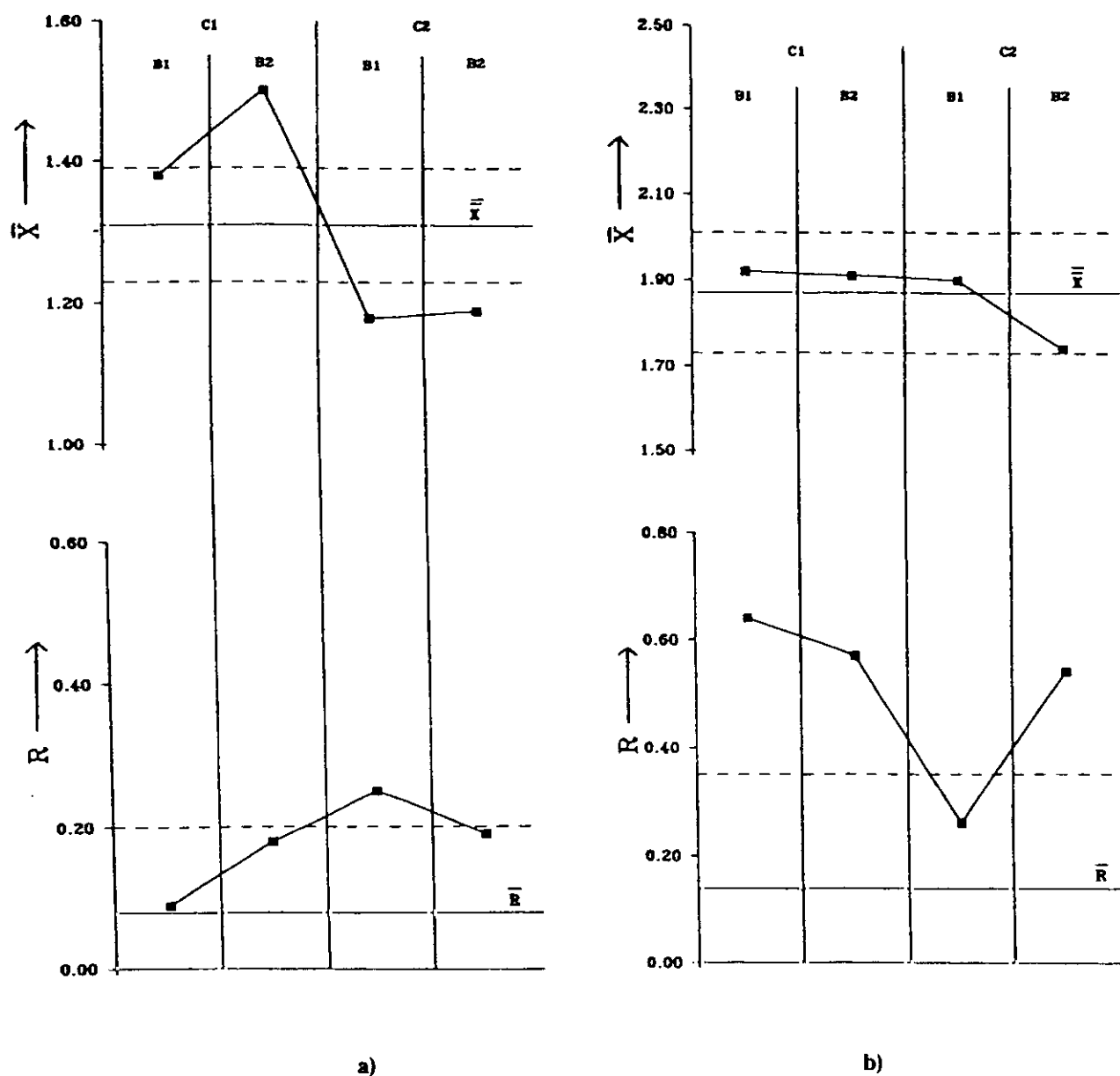


Figura 3.14. Gráficas de control \bar{X} de los valores de resistencia a la fractura para los factores orientación (C) y tiempo (B) y las gráficas de control R asociadas para el factor temperatura (A). a) Material A-84-A-16-0, b) material B-85-B-15-2.5

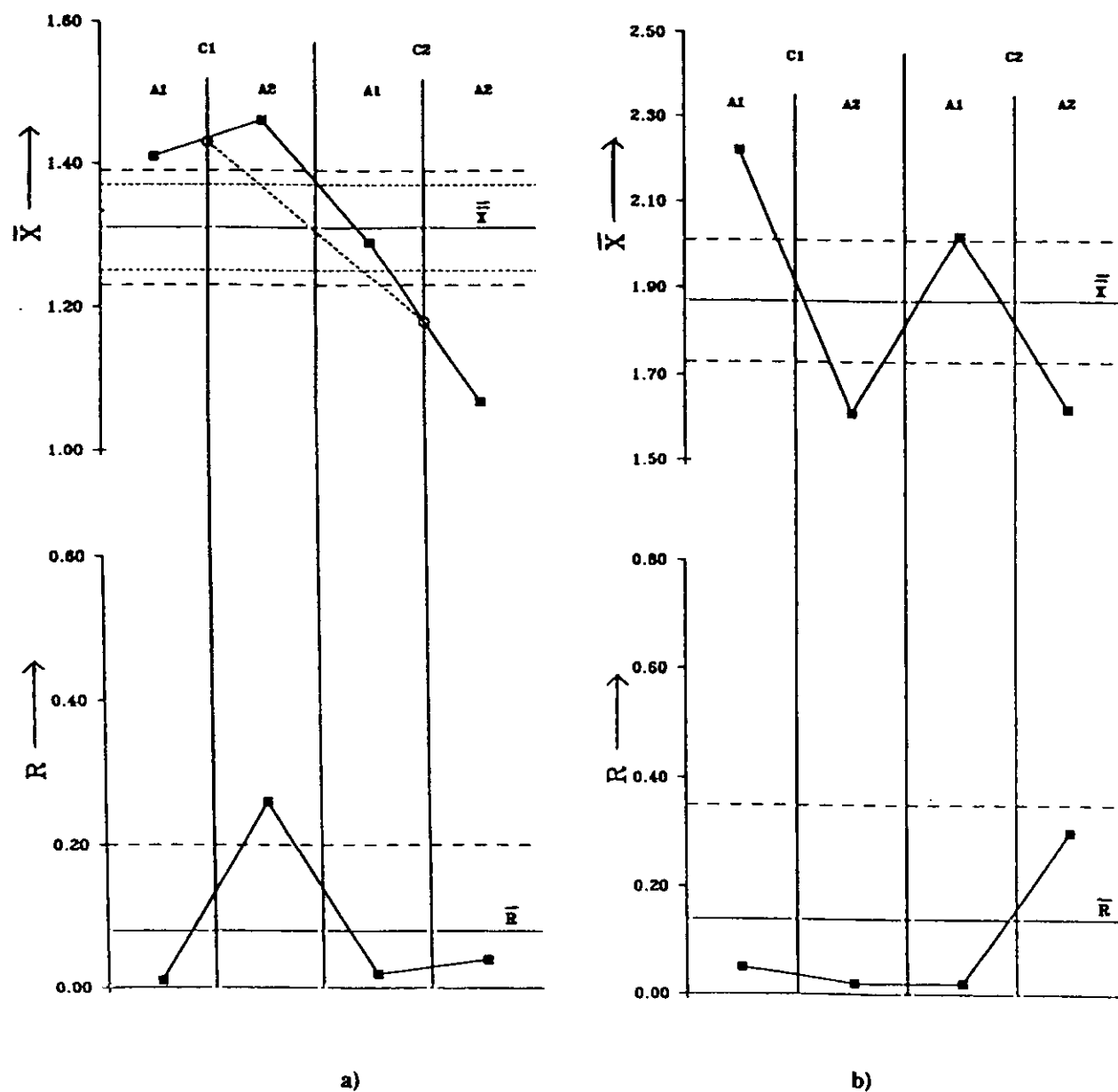


Figura 3.15. Gráficas de control \bar{X} de los valores de resistencia a la fractura para los factores orientación (C) y temperatura (A) y las gráficas de control R asociadas para el factor tiempo (B). a) Material A-84-A-16-0, b) material B-85-B-15-2.5

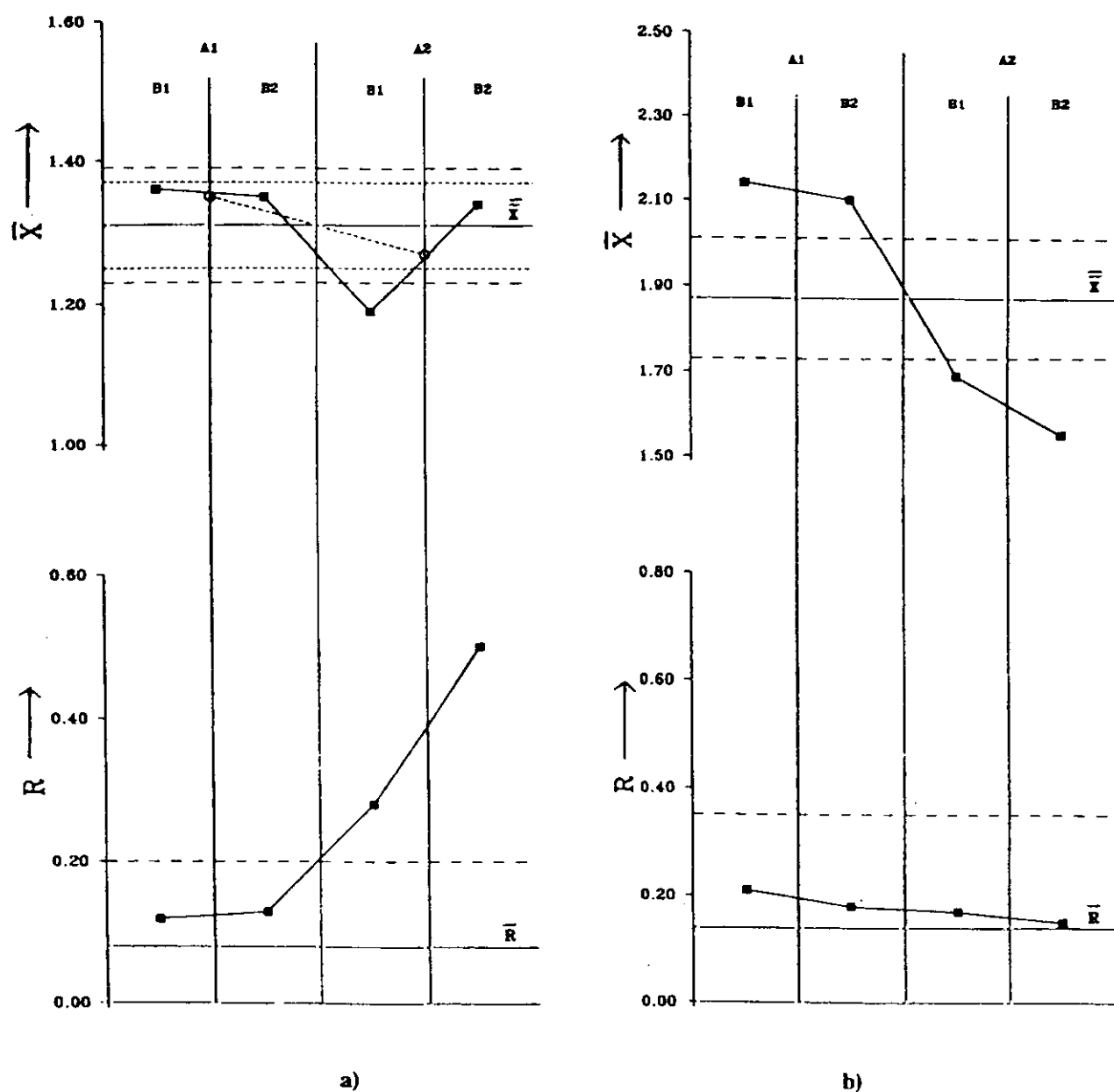


Figura 3.16. Gráficas de control \bar{X} de los valores de resistencia a la fractura para los factores temperatura (A) y tiempo (B) y las gráficas de control R asociadas para el factor orientación (C). a) Material A-84-A-16-0, b) material B-85-B-15-2.5

A partir de los valores de resistencia a la fractura para probetas del material A-84-A-16-0 mostrados en la gráfica de control R para el factor tiempo (figura 3.15.a) se observa que el tiempo no es un factor principal y que una interacción temperatura-tiempo-orientación puede existir, ya que sólo el valor A2C1, correspondiente a la combinación de orientación paralela y temperatura 1450°C se encuentra localizado por encima del límite de control. Esta interacción también se observa al analizar la gráfica de control R para el factor de la temperatura (figura 3.14.a). La gráfica de control \bar{X} para los factores orientación y temperatura (figura 3.15.a) indica que la interacción temperatura-orientación existe debido a que el efecto de la temperatura sobre los cilindros paralelos es opuesta al efecto sobre los cilindros perpendiculares. La gráfica de control R para el factor de la temperatura (figura 3.14.a) puede indicar que la temperatura es un factor principal debido a que todos los valores se encuentran situados por encima de la línea central \bar{R} , pero sólo uno de ellos se encuentra situado por encima del límite de control. Sin embargo la gráfica de control \bar{X} para los factores temperatura y tiempo (figura 3.16.a) para una muestra de tamaño $n=4$, indica claramente que la temperatura no es un factor principal porque los valores se encuentran localizados entre los límites de control.

Una interacción entre la temperatura y el tiempo se deduce al analizar los valores de resistencia a la fractura de probetas del material A-84-A-16-0 en la gráfica de control \bar{X} para los factores temperatura y tiempo (figura 3.16.a) ya que los valores A1B se encuentran entre los límites de control mientras que los valores A2B se encuentran por debajo del límite de control inferior. También, un efecto del tiempo a 1450°C se observa claramente, mientras que 1200°C no se observa dicho efecto.

Para las probetas del material B-85-B-15-2.5, los efectos de las variables experimentales son diferentes a los resultados obtenidos en probetas del material A-84-A-16-0. La gráfica de probabilidad normal (figura 3.13.b) muestra un fuerte efecto de la temperatura y una posible interacción temperatura-orientación. Este resultado se observa también al analizar los valores en las gráficas de control \bar{X} y R. La gráfica de control R para el factor orientación (figura 3.16.b) así como, la gráfica de control \bar{X} para los factores orientación y tiempo (figura 3.14.b) muestran que la orientación no es un factor principal porque está estadísticamente controlado. El hecho de que el tiempo no es un factor principal

se observa al analizar las gráficas de control R para el factor tiempo (figura 3.15.b) y en la gráfica de control \bar{X} para los factores orientación y tiempo (figura 3.14.b) porque todos los valores se encuentran situados entre los límites de control. El efecto de la temperatura se observa claramente en la gráfica de control R para el factor de la temperatura (figura 3.14.b), en la cual todos los valores se encuentran por encima de la línea central \bar{R} y tres de ellos se encuentran situados por encima del límite de control. Este efecto de la temperatura también se observa en las gráficas de control \bar{X} para los factores temperatura y tiempo (figura 3.16.b) y para los factores orientación y temperatura (figura 3.15.b). En estas gráficas se observa una disminución en los valores desde 1200 hasta 1450°C que significa que la degradación de todas las probetas tratadas a 1450°C es mayor que en el caso de probetas tratadas a 1200°C. La gráfica de probabilidad normal (figura 3.13.b) muestra que la interacción temperatura-orientación puede existir, pero ninguna de las gráficas de control \bar{X} y R lo muestran. También una interacción tiempo-orientación se puede deducir de la gráfica de control R para el factor de la temperatura (figura 3.14.b) pero esta interacción no es observada por ninguna otra gráfica.

3.6.2. Relación entre las condiciones atmosféricas durante los tratamientos térmicos, las modificaciones microestructurales sufridas por los materiales y los resultados del experimento factorial para la resistencia a la fractura

La degradación del material de MgO-C (A-84-A-16-0) en términos de resistencia a la fractura es sensible al efecto de la orientación y también a las interacciones temperatura-orientación, temperatura-tiempo y temperatura-tiempo-orientación. La conclusión a la que se ha llegado en este capítulo sobre que la orientación es el único factor principal en lo que se refiere a la degradación en términos de la resistencia a la fractura de los refractarios de MgO-C es un resultado fundamental. La orientación como único factor principal significa que, en los márgenes de temperaturas y tiempos utilizados, la degradación de los cilindros perpendiculares es siempre mayor que la de los cilindros paralelos, independientemente de la temperatura a la que sean tratados. Esto implica que, debido al proceso de fabricación de estos refractarios, su degradación mecánica depende fundamentalmente de la orientación que presentan frente a los gases externos. El efecto de la interacción temperatura-orientación es

difícilmente separable del fuerte efecto de la orientación ya que indicaría que únicamente los cilindros perpendiculares son sensibles, en términos de degradación mecánica, a la elevación de la temperatura de tratamiento. La interacción temperatura-tiempo indica que a altas temperaturas, el alargar el tiempo de tratamiento produce una menor degradación de los materiales. La temperatura exacta a la que este proceso ocurre se desconoce pero, está localizada entre 1200 y 1450°C. El efecto de la interacción temperatura-tiempo-orientación está enmascarado por el fuerte efecto de la orientación y por las interacciones de primer orden.

La fotografía de las probetas ensayadas mecánicamente (figura 3.3) muestra que la fractura ocurre a través del plano diametral de los cilindros. Como ya ha sido discutido (apartado 3.4.), en los materiales de magnesia-grafito existe una orientación de las láminas de grafito debido al prensado (tabla 3.IX). Esta orientación no afecta a los valores de resistencia mecánica de probetas coquizadas ya que, no existen diferencias entre los valores de la tensión de fractura de probetas paralelas y perpendiculares (tabla 3.I). En principio, podría pensarse que la presencia de las grietas de Mrozowski, formadas en la dirección de los planos exfoliados durante el enfriamiento de las probetas después de los correspondientes tratamientos térmicos, debería afectar a los valores de resistencia mecánica. El que no ocurra esto se debe a que las grietas no atraviesan, sino que bordean las láminas de grafito (figura 3.8). Por lo tanto, el efecto dominante que tiene la orientación sobre la resistencia mecánica del material de MgO-C (A-84-A-16-0) está relacionado con cambios microestructurales durante los tratamientos térmicos a elevadas temperaturas.

La porosidad de las probetas del material de MgO-C (A-84-A-16-0) tratadas a 1450°C es superior a la de las probetas tratadas a 1200°C (tabla 3.X). Dado que la temperatura no es factor principal para la degradación de este material en términos de resistencia mecánica, esta degradación se debe a modificaciones microestructurales del material diferentes del aumento de la porosidad.

Los enlaces existentes entre los distintos componentes de este material después de la coquización están formados por la estructura de carbón residual originado a partir de la pirólisis (apartado 1.2.3.). Este carbón es más fácilmente oxidable que el grafito (apartado

2.1.3.1.) y, tanto por su mayor reactividad como por su localización envolviendo a los granos de MgO, será el más reactivo en lo que se refiere a la reducción carbotermal de la magnesia. Como se muestra en la figura 3.8, la fractura principal ocurre a través de la matriz, bordeando a los granos de MgO y a las láminas de grafito, y, por lo tanto, el debilitamiento del carbón residual que constituye la interfase entre estos componentes, producirá la disminución de la resistencia a la fractura de este material.

Como ya se ha discutido anteriormente, la cinética de las reacciones de oxidación y de reducción carbotermal de la magnesia se ven afectadas por la permeabilidad del material, la cual viene determinada por la orientación de las láminas de grafito en dos sentidos. Por una parte, las zonas de baja compactación entre los planos exfoliados son caminos preferentes para los gases y, por otra, este efecto se verá aumentado a lo largo de los tratamientos térmicos debido a la tendencia a la oxidación que presentan estos planos exfoliados (75-76) (apartado 1.2.2.). Cuando un cilindro perpendicular se trata térmicamente, la accesibilidad del gas externo así como el escape del gas formado en el interior debido a la reducción carbotermal se darán con facilidad y la cinética de las reacciones de degradación aumentará. Estos resultados están de acuerdo con los de O.S. Özgen y B. Rand (190) sobre la influencia de la temperatura y la porosidad inicial sobre la cinética de oxidación de materiales de alúmina (50% en masa)-grafito (30% en masa)-arcilla (20% en masa) en ensayos a 700-1200°C.

La interacción temperatura-orientación se explica debido al cambio en las reacciones desde la oxidación del grafito a 1200°C a la oxidación del grafito más la reducción carbotermal de la MgO a 1450°C ya que la cinética de la reducción carbotermal de la magnesia en los cilindros perpendiculares es mucho mayor que en los cilindros paralelos, como se ha discutido anteriormente.

El hecho de que la degradación a 1450°C sea más importante para cilindros tratados durante tiempos cortos (temperatura-tiempo-orientación) sólo puede ser atribuido a cambios microestructurales durante los tratamientos térmicos tales como la formación de fases líquidas o recristalización de granos de MgO que dan lugar a sinterizaciones parciales.

La temperatura es el único factor principal para el material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) en términos de resistencia a la fractura (apartado 3.6.1.) y existen las interacciones temperatura-tiempo y temperatura-orientación. El que la temperatura sea el único factor principal indica que, en el margen de temperaturas (1200-1450°C) y tiempos (15-60 min.) utilizados en este estudio, la degradación de este material viene determinada por la temperatura máxima de tratamiento, independientemente del tiempo que permanezcan las probetas a esa temperatura o de su orientación. En este material sólo existe el efecto de la orientación cuando las probetas son tratadas a alta temperatura, revelado por la interacción temperatura-orientación. La interacción temperatura-tiempo significa que la extensión del período de tratamiento térmico sólo influye a alta temperatura.

En este material, al igual que en el de MgO-C, la oxidación del carbón residual y del grafito y la reducción carbotermal son fenómenos que contribuyen a su debilitamiento en términos de resistencia a la fractura. Pero, el que en este material la orientación no sea factor principal revela que existen enlaces entre los distintos componentes diferentes al carbón residual. En efecto, el Al_4C_3 formado en el interior de las probetas tratadas a 1200°C constituye un enlace cerámico entre los componentes del material, como se verá en capítulos posteriores (figura 8.12, apartado 8.2.2.). La espinela blanca formada en el interior de las probetas a 1450°C no constituye enlace cerámico fuerte como ocurría con el Al_4C_3 , con estructura tabular (apartado 8.2.2.) ya que es una fase de aspecto esponjoso y alta porosidad. Por ello, una vez desaparecida la fase cerámica ligante, aparece el papel del carbón residual como determinante de la resistencia a la fractura de este material (interacción temperatura-orientación), como ocurría con el material de MgO-C. Una vez desaparecido el Al_4C_3 como fase ligante, el material de MgO-C-Al también se comporta a alta temperatura como el de MgO-C en el sentido de la interacción temperatura-tiempo.

3.7. CONCLUSIONES

Se ha utilizado un diseño factorial 2^3 para determinar los factores principales y las interacciones de las variables experimentales que influyen en la degradación de los materiales refractarios conformados de MgO-C y MgO-C-Al durante tratamientos térmicos, en términos de pérdida de masa y de resistencia mecánica.

Los tratamientos térmicos se han realizado en flujo de gas inerte (99.995 % pureza, $P_{O_2} \sim 10^{-6}$ atm). El margen de temperaturas estudiado ha sido de 1200 a 1450°C y el de los tiempos de permanencia a la temperatura máxima de tratamiento de 15 a 60 minutos.

C-3.1. En los materiales refractarios conformados de MgO-C y MgO-C-Al, las láminas de grafito presentan orientaciones preferenciales respecto a la dirección de prensado. Por el contrario, no existe ningún efecto de la dirección de prensado sobre la porosidad, ni de los materiales sin tratar ni de los tratados térmicamente.

C-3.2. Durante los tratamientos térmicos tienen lugar reacciones en las cuales actúan como reactivos los componentes de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al y el oxígeno presente en el gas atmosférico, dando lugar a la formación de CO. En particular, en este estudio se han observado durante los tratamientos térmicos una $P_{CO} \sim 10^{-2}$ atm, haciendo $P_{O_2} \leq 10^{-6}$ atm en la zona del horno cercana a las probetas.

C-3.3. No se forman nuevas fases ni en la superficie ni en el interior de las probetas del material de MgO-C tratadas térmicamente ($1200 \leq T \leq 1450^\circ\text{C}$) en estas condiciones atmosféricas de $P_{O_2} \leq 10^{-6}$ atm y $P_{CO} \sim 10^{-2}$ atm.

C-3.4. Tratamientos térmicos bajo condiciones atmosféricas de $P_{O_2} \leq 10^{-6}$ atm y $P_{CO} \sim 10^{-2}$ atm dan lugar a la formación de nuevas fases en las probetas del material de MgO-C-Al. Para tratamientos con una temperatura máxima dentro del intervalo $1200 \leq T \leq 1450^\circ\text{C}$, se forma MgAl_2O_4 tanto en el interior, como en la superficie de las probetas. A la temperatura máxima de tratamiento de 1200°C, se forma Al_4C_3 en el interior de las probetas.

C-3.5. Mediante el diseño experimental de tipo factorial y el análisis gráfico de los resultados que se proponen se puede estudiar la degradación de los materiales refractarios conformados de MgO-C y MgO-C-Al durante los tratamientos térmicos en términos de pérdida de masa y de degradación mecánica.

C-3.6. Degradación de los materiales en términos de pérdida de masa

C-3.6.1. La pérdida de masa es un parámetro adecuado para diferenciar los mecanismos de degradación a baja temperatura ($T \leq 1200^{\circ}\text{C}$) de los mecanismos de degradación a alta temperatura ($1200 < T \leq 1450^{\circ}\text{C}$).

C-3.6.2. La temperatura y el tiempo son factores principales que determinan la degradación del material de MgO-C en términos de pérdida de masa. Sin embargo, la temperatura es el único factor principal para la degradación del material de MgO-C-Al en términos de pérdida de masa y, para este material, existe una interacción temperatura-tiempo.

C-3.6.3. La degradación del material de MgO-C en términos de pérdida de masa se debe a las reacciones que tienen lugar en el material: oxidación del grafito y del carbón residual procedente de la pirólisis de las resinas en todo el margen de temperaturas estudiado y reducción carbotermal de la magnesia por el grafito y el carbón residual a 1450°C . Ambas reacciones dan lugar a pérdida de masa y originan un aumento de porosidad en este material durante los tratamientos térmicos.

C-3.6.4. La degradación del material de MgO-C-Al en términos de pérdida de masa se debe, lo mismo que en el caso anterior a la oxidación del grafito y del carbón residual en todo el margen de temperaturas estudiado y a la reducción carbotermal de la magnesia por el grafito y el carbón residual a 1450°C . Todas las reacciones adicionales que tienen lugar en este material debido a la presencia de Al implican ganancia de masa y son expansivas.

C-3.7. Degradación de los materiales en términos de resistencia mecánica

C-3.7.1. El ensayo de compresión diametral es sensible a la degradación mecánica de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al originada por las modificaciones microestructurales de las probetas durante los tratamientos térmicos, fundamentalmente, por la degradación del carbón residual procedente de la pirólisis de las resinas.

C-3.7.2. La orientación es el único factor principal que determina la degradación del material de MgO-C en términos de resistencia mecánica y, para este material, se ha observado una interacción temperatura-tiempo. La temperatura es el único factor principal para la degradación del material MgO-C-Al en términos de resistencia mecánica y, para este material, existe así mismo una interacción temperatura-tiempo, y también se han observado interacciones temperatura-orientación y temperatura-tiempo-orientación.

C-3.7.3. La degradación del material de MgO-C en términos de resistencia mecánica viene determinada por la desaparición del carbón residual procedente de la pirólisis de las resinas, el cual es la única fase que actúa como enlace entre los componentes de este material. La permeabilidad de este material depende de la orientación de las láminas de grafito por lo que la orientación en el corte de las probetas frente a los gases externos durante los tratamientos térmicos determina el grado de degradación del material.

C-3.7.4. La degradación del carbón residual a $T \leq 1200^{\circ}\text{C}$ no determina la degradación del material de MgO-C-Al en términos de resistencia mecánica en tanto el Al_4C_3 actúa como enlace cerámico entre los constituyentes del material. Por encima de 1200°C , es patente la descomposición del Al_4C_3 y por lo tanto la degradación del material en términos de resistencia mecánica está determinada por la desaparición del carbón residual formado durante el proceso de pirólisis apareciendo el efecto de la orientación de las probetas frente a los gases externos durante los tratamientos térmicos.

3.8. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE MEDIDA

De acuerdo con los resultados obtenidos en este capítulo, en el cual se ha observado que existe un efecto de la orientación que afecta a la degradación mecánica de probetas del material de MgO-C y, una interacción de la orientación con el resto de las variables experimentales en probetas del material de MgO-C-Al, se ha fijado la orientación de la carga aplicada respecto a la dirección de prensado de los materiales para estudiar el efecto de otro tipo de variables experimentales relacionadas con el ensayo mecánico y evitar las interacciones no controlables.

CAPÍTULO 4.

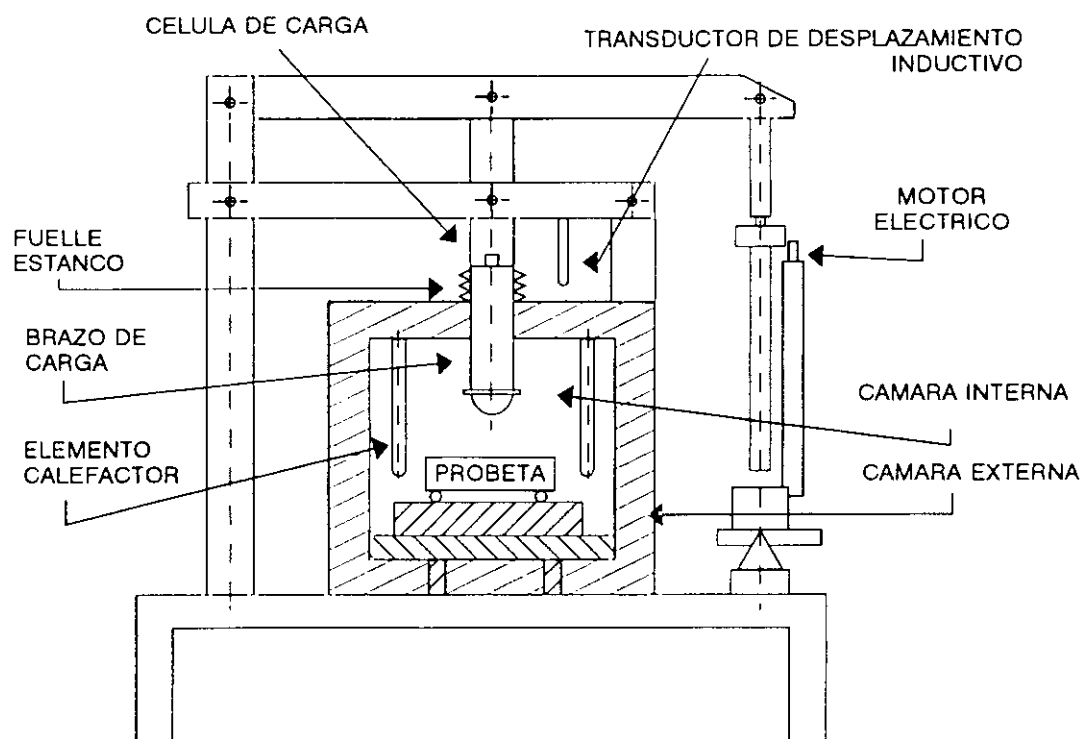
**PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO DE CARACTERIZACIÓN
MECÁNICA EN CALIENTE**

Para llevar a cabo los ensayos mecánicos a alta temperatura se ha utilizado un equipo para ensayos mecánicos en caliente de materiales refractarios en flujo de gas desarrollado en el Instituto de Cerámica y Vidrio. En la figura 4.1 se muestra un esquema (secciones transversal y longitudinal) del horno y del sistema de carga. En este equipo se caracterizan 6 probetas que han sido calentadas en idénticas condiciones en un mismo tratamiento a horno cerrado y, a partir de ahora a esta caracterización simultánea se le denominará ensayo.

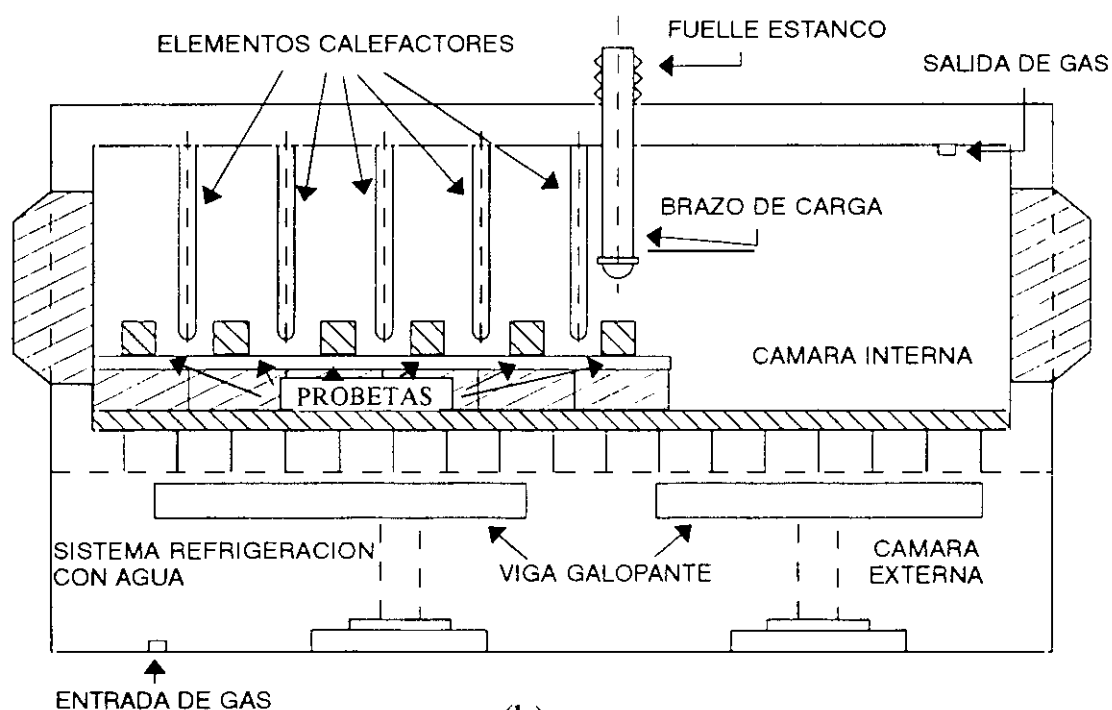
En este capítulo se resumen las características generales que presenta el equipo de ensayos mecánicos y se detalla el calibrado de los distintos componentes. Asimismo se describen los ensayos realizados para estudiar la variabilidad existente entre los valores del MDR de diferentes probetas pertenecientes al mismo material refractario expuestas a idénticas y/o diferentes condiciones atmosféricas.

4.1. DESCRIPCIÓN Y CALIBRADO DEL EQUIPO

El equipo utilizado está constituido por un horno, el sistema de carga y el sistema de regulación y control. El sistema de control y registro está constituido por 5 reguladores eurotherm y un programa de supervisión (ESP) de la compañía eurotherm. Las variables de control son carga, desplazamiento del brazo de carga y temperatura. Las variables registradas son carga, desplazamiento del brazo de carga, cantidad de oxígeno en el horno, flujo de gas entrante y temperatura del horno.



(a)



(b)

Figura 4.1. Esquema de la máquina de ensayos. (a) Sección transversal, (b) sección longitudinal

4.1.1. Horno

4.1.1.1. Descripción

El horno está constituido por dos cámaras (figura 4.1). La pared externa de la cámara interna es de cobre y está refrigerada por agua. El revestimiento interno está constituido por ladrillos refractarios de alúmina globular. La cámara exterior es de acero y está sellada con silicona. Las probetas se colocan sobre unos raíles de alúmina densa antes de comenzar el tratamiento térmico y son colocadas bajo el sistema de carga mediante una viga galopante. El horno se calienta mediante 10 elementos calefactores superkanthal 1800 colocados en la cámara interna y la temperatura es controlada a través de dos termopares situados en la zona caliente del equipo al lado del brazo de carga.

La velocidad de calentamiento del horno utilizada a lo largo de todo este trabajo ha sido de 250°C/h y el gas empleado fue Ar de 99.995 % de pureza.

4.1.1.2. Estudio de la homogeneidad térmica del horno

El estudio de la homogeneidad de temperatura en el interior del horno se realizó, empleando anillos de ensayo Bullers, utilizados desde hace más de 70 años en la industria cerámica para comprobar las temperaturas en los procesos de cocción. Los anillos de ensayo Bullers están incluidos en la norma BS 1041 (parte 7) de 1964, que recoge las técnicas que se utilizan para medir el efecto del calor.

Los anillos Bullers son anillos cerámicos que sufren una contracción durante los tratamientos térmicos a alta temperatura. La composición del anillo está controlada de forma que, a partir de la contracción sufrida, es posible determinar la temperatura máxima alcanzada en la zona del horno donde sufrió el tratamiento térmico el anillo. El uso de estos anillos presenta ventajas frente a otros métodos, por ejemplo el uso de conos Seger, porque su grado de contracción depende muy débilmente de la velocidad de calentamiento del horno.

Con objeto de determinar la homogeneidad de temperaturas en el interior del horno durante los tratamientos térmicos, se realizaron ensayos a 1200 y 1400°C colocando 4 anillos Bullers a una distancia de 10 cm uno de otro en la zona caliente de éste, lugar donde las probetas están situadas durante los tratamientos térmicos antes de ser ensayadas mecánicamente, y en la zona de ensayo. Se determinó el diámetro de los anillos después de los tratamientos térmicos con un calibre de precisión 0.01 mm. Las relaciones diámetro del anillo-temperatura están tabuladas en las hojas de especificaciones de los anillos Bullers. En el ensayo realizado a la temperatura de 1200°C, se obtuvo un rango de temperaturas de $1195 \pm 5^\circ\text{C}$ a lo largo de toda la zona caliente del horno y en el ensayo realizado a la temperatura de 1400°C, se alcanzó un rango de temperaturas de $1398 \pm 5^\circ\text{C}$ a lo largo de toda la zona caliente del horno. De los resultados obtenidos se demuestra que se alcanza la temperatura de ensayo elegida y que existe una homogeneidad térmica en el interior del horno a lo largo de toda la zona donde las probetas están colocadas durante los tratamientos térmicos antes de ser ensayadas mecánicamente y durante el ensayo.

4.1.2. Atmósfera

4.1.2.1. Descripción

En el horno, el gas entra a través de un conducto situado en la cámara externa la cual queda rellena completamente. Desde esta cámara, el gas pasa a la cámara interna por la base de ésta última, la cual es hueca para permitir la entrada de la viga galopante. Existe un único conducto de salida del gas, situado en la parte superior de la zona fría de la cámara interna (figura 4.1).

El flujo de gas de entrada al horno se controla con 2 rotámetros de la compañía Kobold, uno para rangos altos (0-500 l/h) modelo 409/990/8 y otro para rangos bajos (0-100 l/h) modelo 409/990/6. El rango de precisión de los rotámetros que controlan el flujo de gas entrante es de ± 50 l/h y ± 5 l/h para el rotámetro de rango alto (0-500 l/h) y el rotámetro de rango bajo (0-100 l/h) respectivamente.

La cantidad de oxígeno existente en el interior del horno se controla analizando el gas de salida mediante 2 células de oxígeno de la compañía Hitech Instruments tipo G1000. uno para valores de porcentaje en volumen (% vol, $\pm 0.03\%$ vol de precisión) modelo 'S' siendo el valor máximo y mínimo 25 y 0.2% vol respectivamente y otro para valores de partes por millón (ppm, ± 10 ppm de precisión) modelo 'LL' siendo el valor máximo de 2000 ppm. que equivale al 0.2% vol.

4.1.2.2. Calibrado de las células de oxígeno

Para estimar los tiempos de respuesta de las células de oxígeno se conectaron las células de oxígeno de alta y baja sensibilidad, por separado, directamente a la entrada de gas en el horno y se registraron las gráficas cantidad de O_2 (% en volumen o ppm) frente al tiempo, obteniéndose gráficas del tipo de la figura 4.2. A partir de estas gráficas pueden obtenerse, asimismo, las correcciones de cero para diferentes tiempos de conexión de la célula.

En la célula de alta sensibilidad (figura 4.2.a) se observa una tendencia constante y lineal a partir de tiempos superiores a 5 minutos con valores de $70 \text{ ppm} \pm 10 \text{ ppm}$ frente al cero de $50 \text{ ppm} \pm 10 \text{ ppm}$, recogido en las especificaciones del sistema. En la célula de baja sensibilidad (figura 4.2.b) se observa que la respuesta es inmediata (tiempos < 3 minutos) y para tiempos superiores a 15 minutos la concentración de oxígeno es inferior al $0.2 \pm 0.03\%$ vol que equivale a $2000 \pm 300 \text{ ppm}$.

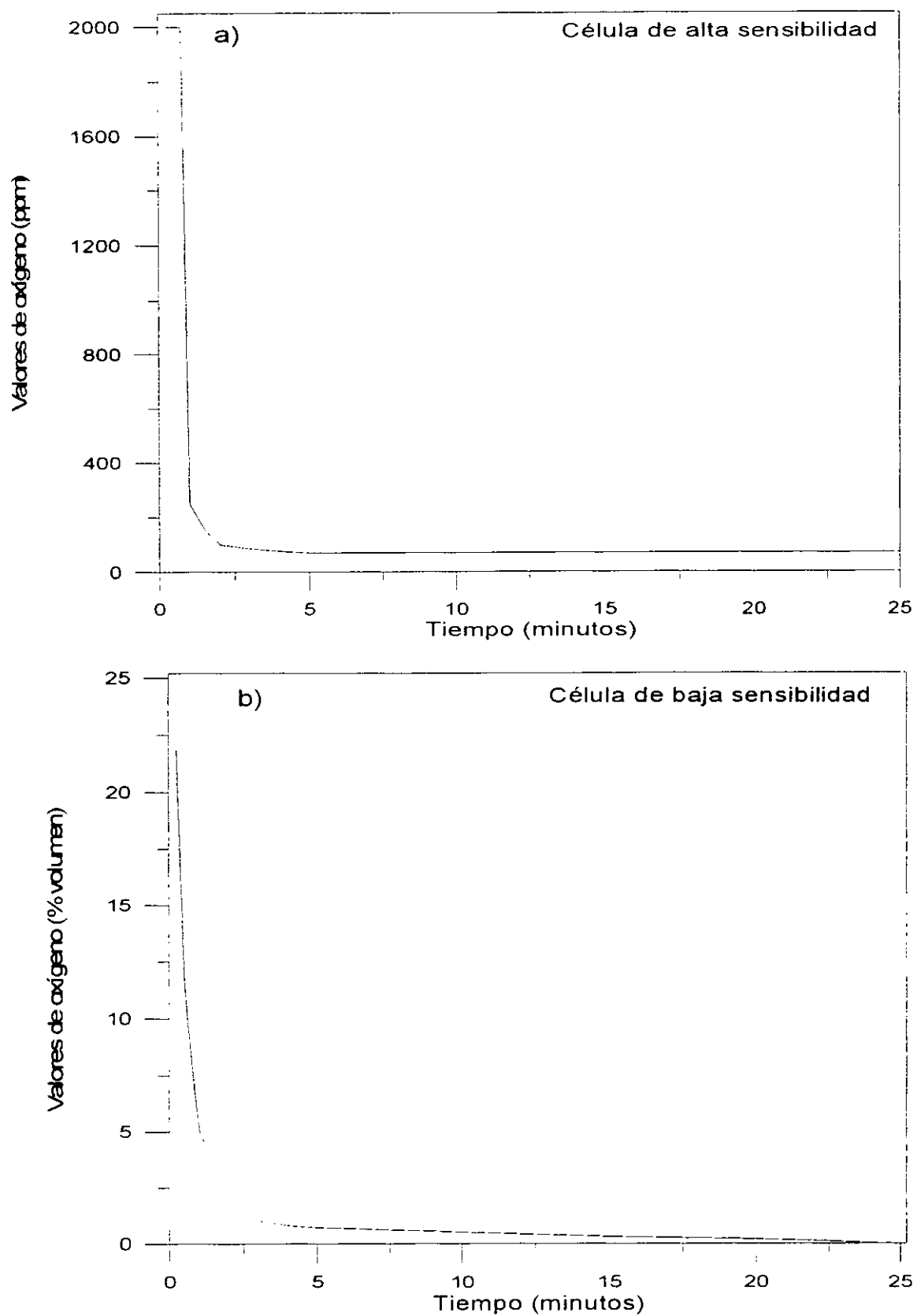


Figura 4.2. Respuesta de las células de oxígeno. a) Célula de alta sensibilidad;
b) célula de baja sensibilidad

4.1.3. Sistema de carga

4.1.3.1. Descripción

Los elementos calientes del sistema de carga (brazo y soportes inferiores) son de Al_2O_3 densa de elevada pureza (99.997%) y están acoplados a una estructura de acero la cual confiere rigidez al sistema. El brazo de carga se mueve mediante un motor eléctrico (figura 4.1). El equipo básico está diseñado para trabajar en flexión en tres puntos. Las distancias interapoyos utilizadas han sido 60 y 125 mm.

La carga se registra en una célula marca HBM, tipo C2 con una célula de baja sensibilidad de 9999 N de capacidad máxima y precisión ± 1 N y una célula de alta sensibilidad de 999.9 N de capacidad máxima y precisión ± 0.1 N según especificaciones del sistema. El desplazamiento del brazo de carga respecto al marco de acero se mide a través de un transductor de desplazamiento inductivo marca HBM, tipo W5ATK de rango ± 5 mm con una precisión ± 1 μm . Se han realizado ensayos bajo control de velocidad de carga o de desplazamiento.

4.1.3.2. Calibrado de la respuesta de la célula de medida de carga

La calibración de la célula en el rango superior de carga fue realizado por la casa suministradora. La respuesta de la célula para cargas bajas se comprobó colgando pesas de 20 y 40 N directamente del soporte superior de alúmina. En el caso de la pesa de 20 N, los valores indicados por el registro fueron de 19.7 ± 0.1 N y 20 ± 1 N para las células de alta y baja sensibilidad respectivamente. En el caso de la pesa de 40 N, los valores indicados por el registro fueron de 39.6 ± 0.3 N y 40 ± 1 N para las células de alta y baja sensibilidad respectivamente.

4.1.3.3. Corrección de las curvas carga-desplazamiento

Como se describió en el capítulo 1 (apartado 1.4.2.), es posible determinar la deformación de una probeta sometida a flexión a partir de la deflexión que sufre su punto central. Los métodos utilizados para medir directamente esta deflexión: transductor de desplazamiento directamente en contacto con la probeta o método láser, eran incompatibles con las características del equipo utilizado por lo que se determinó la deflexión sufrida por las probetas a partir del desplazamiento del brazo de carga. Pero, el sistema de carga puede sufrir deformaciones tanto a temperatura ambiente (TA) como a alta temperatura debido a problemas de acoplamiento entre los componentes o a dilataciones térmicas de éstos. Estas deformaciones producirían que el desplazamiento detectado por el transductor externo fuera superior al correspondiente a la deformación de la probeta. Con objeto de eliminar el error derivado de las posibles deformaciones del sistema de carga se realizó una evaluación de estas posibles deformaciones utilizando probetas de un material de elevado Módulo de elasticidad que no sufriera deformaciones en el rango de cargas de interés.

El material utilizado para estimar la deformación del sistema de carga y obtener la curva de corrección carga-desplazamiento del equipo fue Al_2O_3 densa (99.97% de pureza) cuyo Módulo de elasticidad ($\sim 400 \text{ GN/m}^2$) (191) es un orden de magnitud superior a los E a temperatura ambiente de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al determinados en este trabajo por el método dinámico ($40\text{-}60 \text{ GN/m}^2$) y casi dos órdenes de magnitud superior a los Módulos de elasticidad estáticos de materiales de MgO-C y MgO-C-Al que se habían encontrado en la literatura ($10\text{-}15 \text{ GN/m}^2$) (79).

El Módulo de elasticidad dinámico a temperatura ambiente de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al se determinó utilizando un equipo basado en la técnica de la frecuencia de vibración propia de una pieza. Se realizó para todos los materiales como método de control, con objeto de poder eliminar los que presentaban gran cantidad de defectos internos.

Para estimar la deformación del sistema de carga se emplearon probetas de Al_2O_3 de $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$, con una distancia interapoyos de 125 mm, y la velocidad de carga utilizada fue de 750 N/min que corresponde a la velocidad de tensión de $0.15 \text{ N} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para materiales refractarios densos de las normas PRE/R18,78 y ASTM C583-80 y es la velocidad de carga más empleada en este trabajo. Se realizaron ensayos a temperatura ambiente y a las temperaturas de 1000 y 1200°C manteniendo la probeta durante 60 minutos a la temperatura máxima antes de los ensayos mecánicos. El ensayo se realizó por triplicado para cada una de las temperaturas, cargando y descargando la probeta sin llegar a romperla, hasta valores de carga de 500 N a temperatura ambiente y hasta valores de 1000 N a las temperaturas de 1000 y 1200°C.

En la figura 4.3. se muestran las curvas carga-desplazamiento obtenidas. En esta figura se observa que a temperatura ambiente la curva es lineal desde cargas bajas ($\sim 75 \text{ N}$) con un valor de la pendiente de $10.8 \pm 0.3 \text{ N}/\mu\text{m}$. Con respecto a las curvas obtenidas para 1000 y 1200°C se observan dos pendientes, la primera para valores de carga bajos (hasta valores de 300 N aproximadamente) y la segunda para valores de carga altos ($> 300 \text{ N}$). La primera zona que presentan estas curvas es debida al acoplamiento del sistema de carga-probeta, como a alta temperatura se realiza con el horno cerrado, no es posible observar cómo se realiza este acoplamiento y realizar el ajuste manual. El acople brazo de carga-probeta puede considerarse como bueno a partir de 300 N. Los valores de las pendientes para cargas altas son de 10.0 ± 0.2 y $10.3 \pm 0.3 \text{ N}/\mu\text{m}$ para las temperaturas de 1000 y 1200°C respectivamente, similares a los valores obtenidos a temperatura ambiente. La práctica coincidencia de los valores de las pendientes de las curvas de corrección a diferentes temperaturas indica que la corrección debida a la deformación del sistema de carga es independiente de las dilataciones sufridas por el material que lo constituye. Las rectas carga desplazamiento obtenidas con las probetas de Al_2O_3 se han utilizado para corregir los valores del desplazamiento de todos los ensayos realizados. Una vez corregidos los valores de desplazamiento, corresponden directamente al valor de la flecha Y_c (ecuación [1.26], apartado 1.4.2.).

Las figuras 4.4-4.7 muestran ejemplos de correcciones realizadas para las curvas carga-desplazamiento obtenidas en ensayos de probetas de materiales de MgO-C y MgO-C-Al a

temperatura ambiente (figura 4.4), 1000°C (figura 4.5), 1200°C (figura 4.6) y 1450°C (figura 4.7). En todas las figuras se muestran las curvas carga-desplazamiento obtenidas en el ensayo (figuras 4.4-4.7, parte a), las correspondientes curvas carga-desplazamiento (figuras 4.4-4.7, parte b) corregidas a partir de la media (10.4 N/μm) obtenida de los valores de las tres pendientes (10.8, 10.0 y 10.3 N/μm) y los valores máximo y mínimo (10.8 y 10.0 N/μm) calculados, sumando o restando a la media el correspondiente valor de la variabilidad (± 0.4 N/μm) obtenida a partir de la desviación estándar; y las curvas tensión-deformación (figuras 4.4-4.7, parte c) obtenidas, considerando la ecuación [1.25] para la tensión (apartado 1.4.2.), mientras que la deformación (ϵ) se obtuvo a través de la ecuación:

$$\epsilon = \frac{6 \cdot h \cdot Y_c}{L^2 \cdot 1000} \quad [4.1]$$

siendo Y_c el valor del desplazamiento del brazo de carga corregido, L la distancia interapoyos y h la altura de la probeta. Esta ecuación se obtiene, relacionando la ecuación [1.20] (apartado 1.4.1.), que corresponde a la ley de Hooke, la ecuación [1.25] que describe la tensión máxima de una probeta prismática en el ensayo de flexión en tres puntos y la ecuación [1.26] (apartado 1.4.2.) que describe la deflexión máxima que sufre una probeta.

Se ha obtenido un error experimental menor del 5% del valor medio del Módulo de elasticidad en los ensayos realizados a las distintas temperaturas (TA, 1000, 1200 y 1450°C), al realizar para una misma curva tres correcciones considerando los valores medio, máximo y mínimo obtenidos a partir de la media (10.4 N/μm) y de la desviación estándar (± 0.4 N/μm). Para la corrección de las curvas carga-desplazamiento de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al se utilizará la media del 0.4 N/μm ya que, como se verá posteriormente, la variabilidad obtenida en los valores del Módulo de elasticidad de una probeta a otra para un mismo ensayo y para todos los materiales estudiados en esta tesis es siempre superior al error experimental (por las correcciones) observado en este estudio.

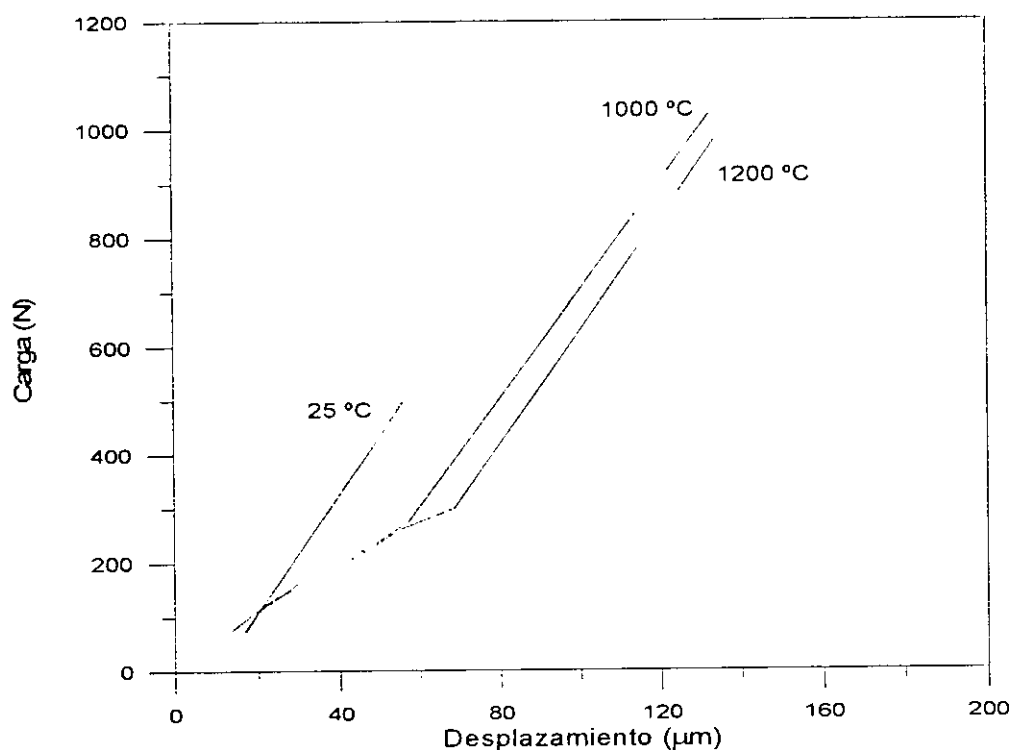


Figura 4.3. Curva de calibrado carga-desplazamiento obtenida con una probeta de Al_2O_3

Esta serie de ensayos se realizó, como se dijo anteriormente, aplicando la velocidad de carga (750 N/min) correspondiente a la velocidad de tensión de las normas PRE/R18,78 y ASTM C583-80, desde cargas bajas (~ 25 -30 N). A partir de los resultados obtenidos, al observarse problemas de acomodación entre el brazo de carga y las probetas, los ensayos posteriores se realizaron utilizando velocidades de carga lentas (10 N/min) hasta obtener una perfecta acomodación entre las probetas y el brazo de carga (~ 200 -250 N) y a partir de ese valor se utilizó la velocidad de carga correspondiente a las normas mencionadas.

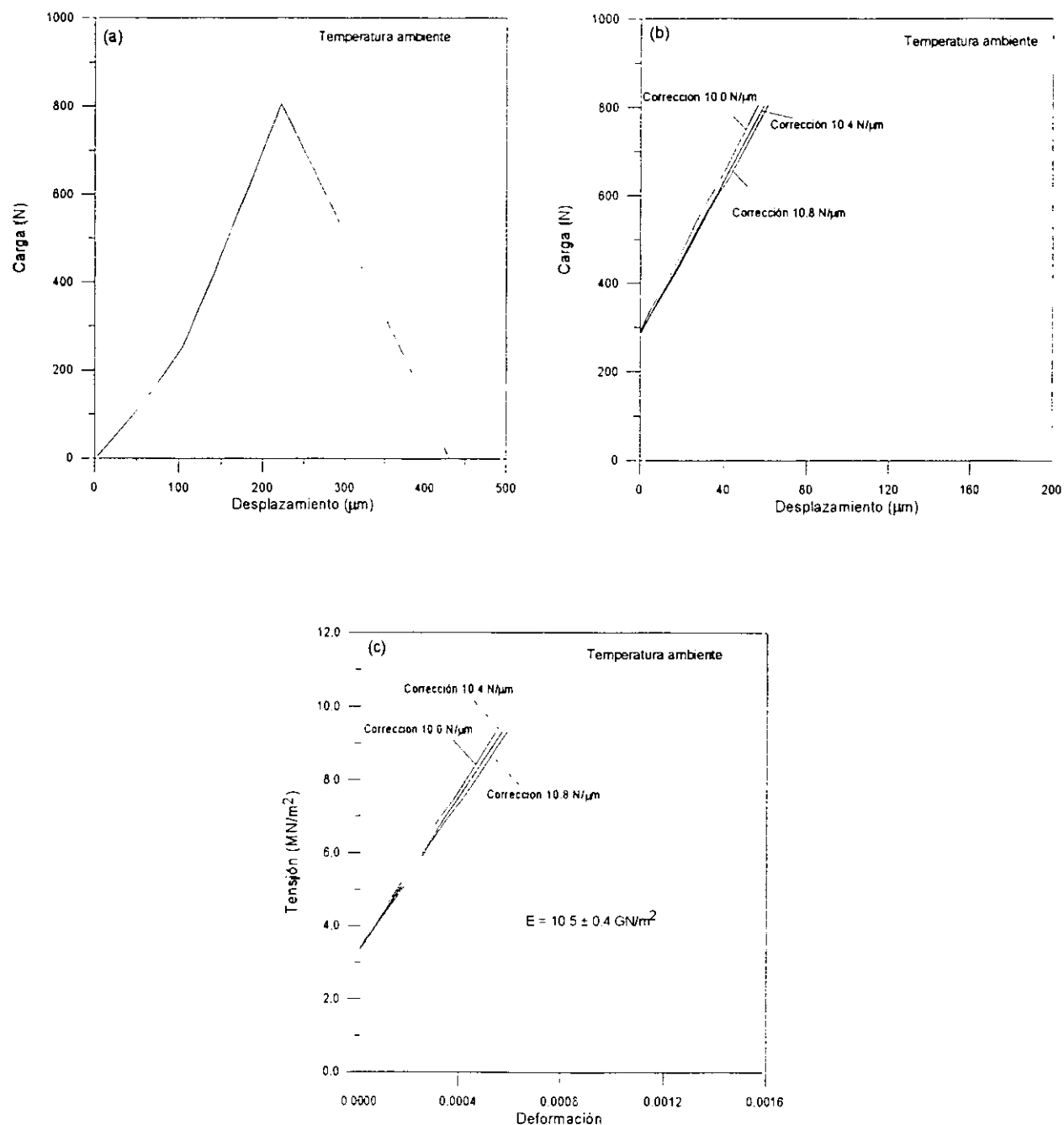


Figura 4.4. (a) Curva característica carga-desplazamiento de probetas de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al sin corregir, (b) curva carga-desplazamiento corregida y © curva tensión-deformación. Ensayo realizado a temperatura ambiente sobre una probeta del material B-85-B-15-2.5

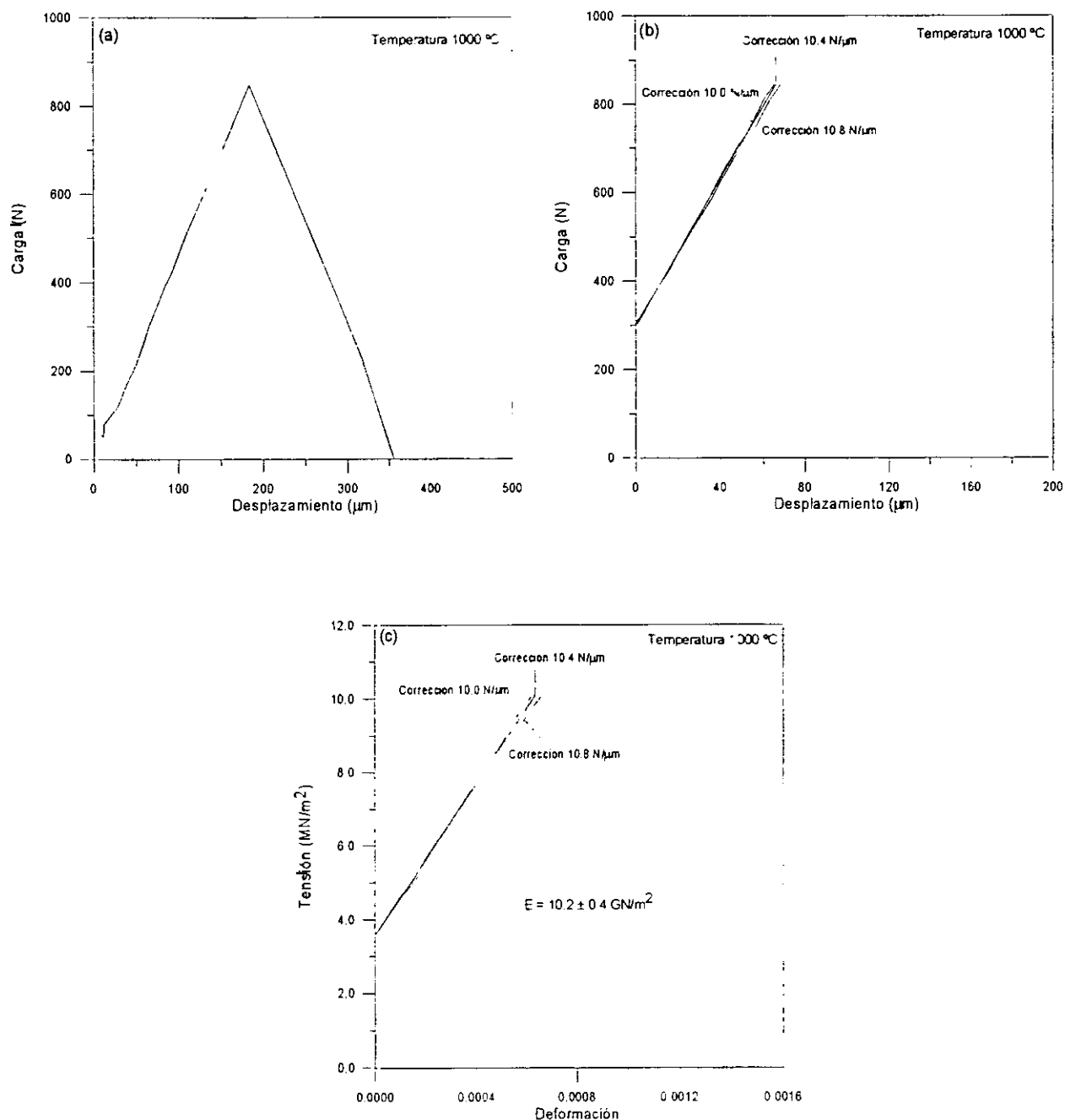


Figura 4.5. (a) Curva característica carga-desplazamiento de probetas de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al sin corregir, (b) curva carga-desplazamiento corregida y © curva tensión-deformación. Ensayo realizado a 1000 °C sobre una probeta del material B-85-B-15-2.5

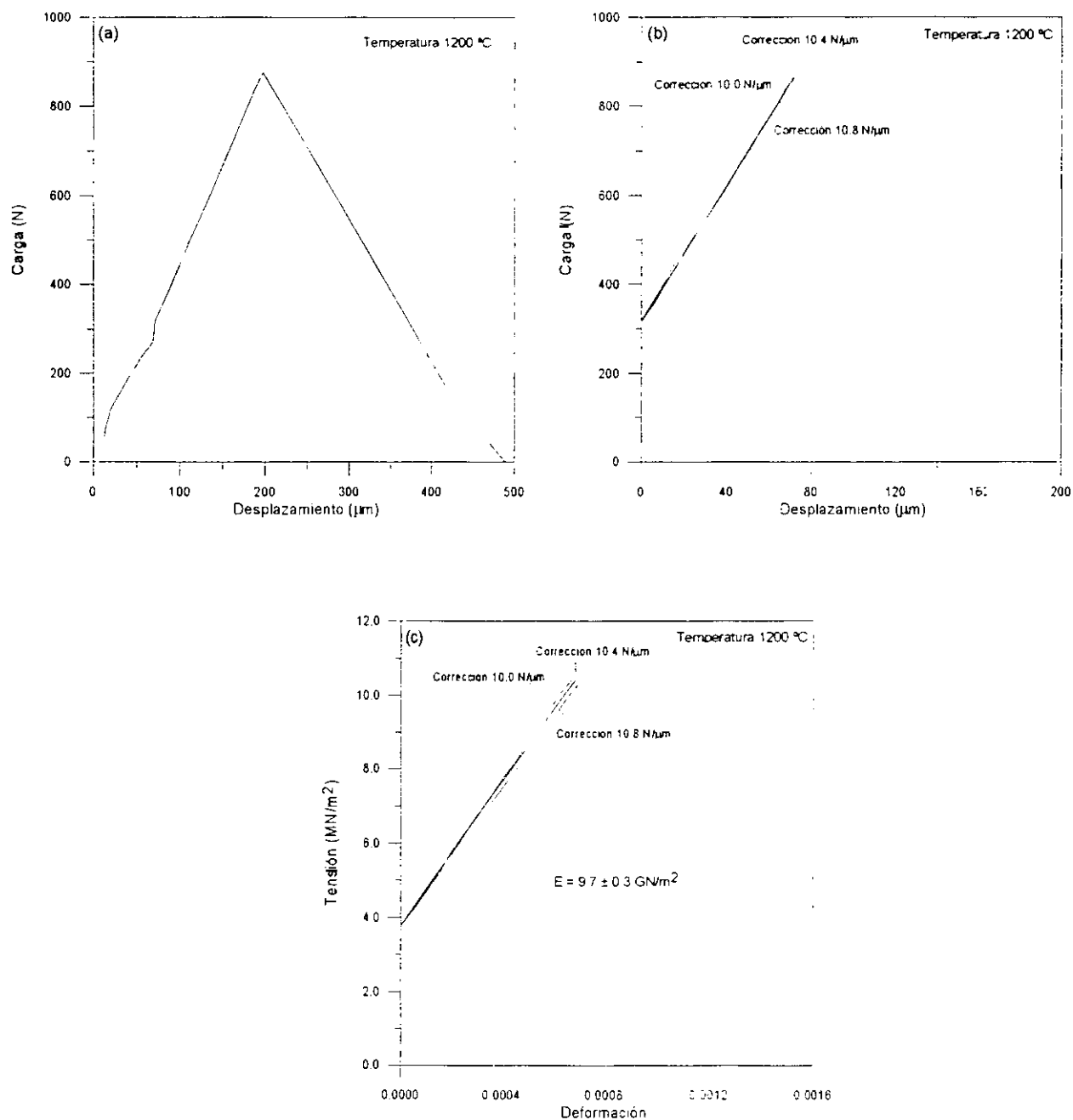


Figura 4.6. (a) Curva característica carga-desplazamiento de probetas de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al sin corregir, (b) curva carga-desplazamiento corregida y ^c curva tensión-deformación. Ensayo realizado a 1200°C sobre una probeta del material B-85-B-15-2.5

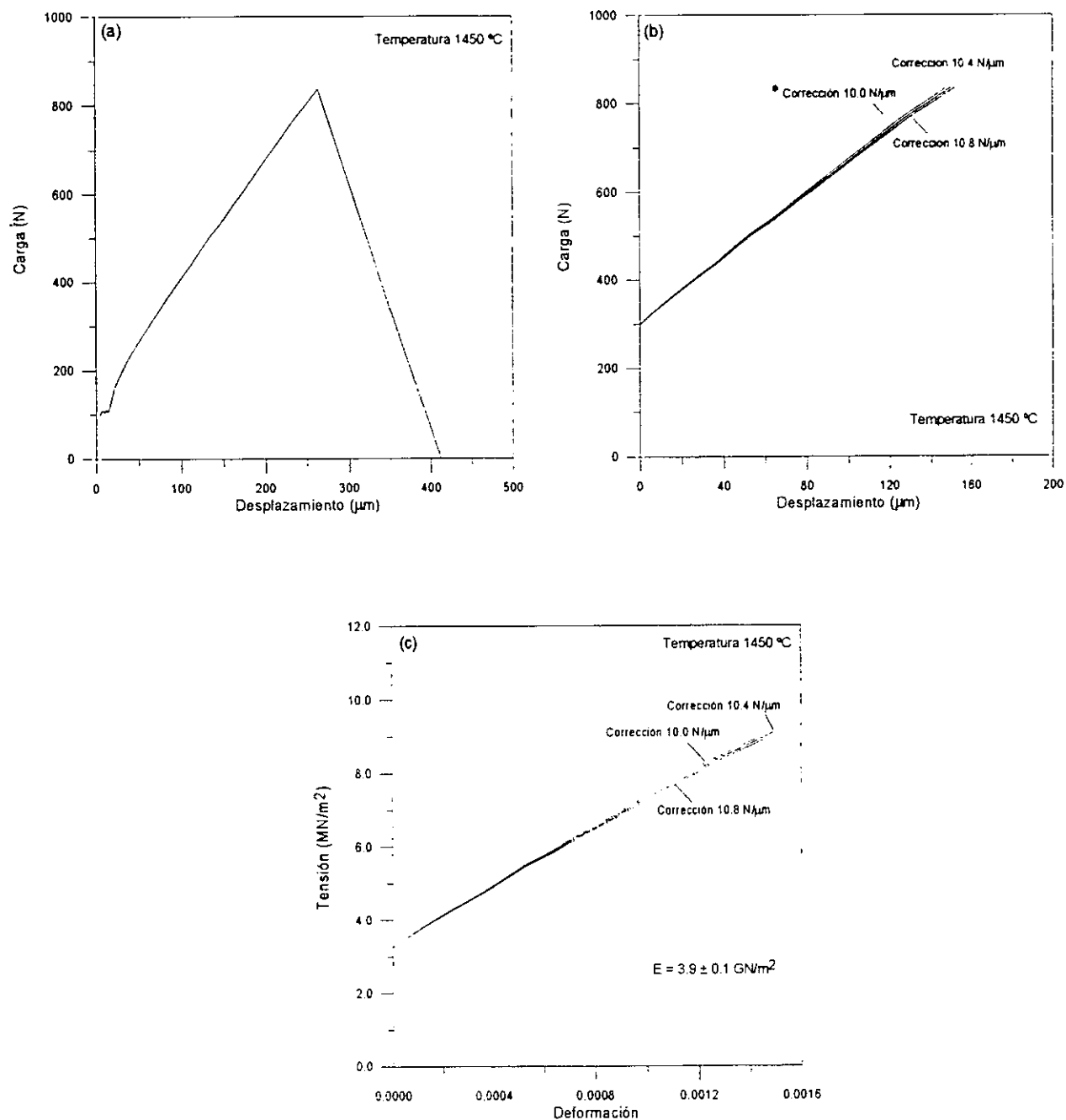


Figura 4.7. (a) Curva característica carga-desplazamiento de probetas de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al sin corregir, (b) curva carga-desplazamiento corregida y © curva tensión-deformación. Ensayo realizado a 1450 °C sobre una probeta del material B-85-B-15-2.5

4.2. ESTIMACIÓN DE LA VARIABILIDAD EXPERIMENTAL

Este grupo de ensayos estuvo encaminado a examinar la variabilidad experimental ligada a la determinación del Módulo de rotura en caliente de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al con el equipo experimental disponible, manteniendo constante la orientación de la carga respecto a la dirección de prensado de los materiales (apartado 3.8.).

A partir de este grupo de ensayos fue posible distinguir entre la dispersión "intrínseca" en los valores del Módulo de rotura en caliente derivada del carácter estadístico de esta variable y la dispersión debida al proceso experimental. La dispersión "intrínseca" está determinada por el carácter estadístico del tamaño de defecto crítico de los materiales, que en el caso de los materiales de magnesita-grafito vendrá dado, en principio, por el tamaño de los granos de magnesita (apartado 1.2.1.).

Dado que todos los materiales estudiados han sido preparados en plantas de fabricación de refractarios siguiendo los métodos habituales, en lo que se refería a las probetas era posible esperar variabilidad en los resultados obtenidos en función de:

- i) la zona del ladrillo refractario de la que fueron extraídas las probetas,
- ii) la forma de preparación (calidad del corte y dimensiones) de las probetas y,
- iii) las diferencias entre ladrillos refractarios nominalmente iguales.

Asimismo, en principio era posible que esta variabilidad fuera función de medida tales como condiciones atmosféricas (% vol O_2 , flujo de gas) o tamaño de probeta debido a las interacciones esperables (capítulo 1, apartados 1.3.2. y 1.3.3.) de la atmósfera del horno con los materiales.

Para llevar a cabo esta serie de ensayos se emplearon probetas de la misma calidad y procedentes de distintos ladrillos del material comercial de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) utilizado para la puesta a punto de los métodos de caracterización mineralógica analítica y microestructural (capítulo 2). Todos los ensayos se realizaron a la temperatura de 1450°C el

tiempo de estancia a dicha temperatura previo al ensayo mecánico se varió entre 20 y 80 minutos. Respecto a la velocidad de calentamiento del horno y el tipo de gas, se utilizaron las condiciones generales descritas en el apartado 4.1.1. En estos ensayos se utilizaron diferentes flujos de gas que se indican en cada apartado. Se escogieron dos tamaños de probetas, utilizando la distancia interapoyos apropiada en función de los tamaños más empleados según las normas vigentes en el campo de los refractarios. Se utilizaron probetas de $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ y de $100 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ ($\pm 0.5 \text{ mm}$ de tolerancia en altura y anchura y $\pm 0.2 \text{ mm}$ de tolerancia de paralelismo en las caras de compresión y tracción) y con distancias interapoyos correspondientes de 125 y 60 mm respectivamente. Las velocidades de carga fueron de 750N/min para probetas de $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ y 800N/min para probetas de $100 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ que equivalen a la velocidad de variación de tensión utilizada para los ensayos mecánicos (apartado 4.1.3.3.).

Se ensayaron probetas del ladrillo comercial de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5). Se empleó este material porque es un material más complejo que los de MgO-C respecto a los cambios microestructurales y la formación de nuevas fases que sufre el material durante los tratamientos térmicos debido a la presencia del Al metal, como se vio en el capítulo 3 (apartado 3.4.).

Se utilizaron probetas preparadas por las empresas suministradoras de estos ladrillos, extraídas de distintas zonas de los ladrillos refractarios mecanizadas con disco discontinuo y probetas preparadas en el Instituto de Cerámica y Vidrio, que fueron mecanizadas en una cortadora universal de corte recto, utilizando un disco continuo refrigerado con agua. En cada probeta se señaló su localización exacta en la pieza refractaria. Todas las probetas utilizadas en capítulos posteriores de esta tesis para la caracterización mecánica de refractarios de MgO-C y MgO-C-Al se mecanizaron con disco continuo.

En cada ensayo se caracterizaron 6 probetas simultáneamente. Los valores del MDR mostrados en este estudio y en toda la tesis corresponden a la media de los 6 valores obtenidos en cada ensayo y la variabilidad indicada es la desviación estándar de éstos. En la tabla 4.1 se resumen los ensayos realizados así como los resultados obtenidos. Se considera que los resultados de un ensayo son distintos si la distribución normal de los valores obtenida en este

ensayo se encuentra fuera de la distribución normal global correspondiente a todos los valores obtenidos en distintos ensayos nominalmente idénticos (iguales condiciones de O₂, flujo y tamaño). A continuación se discuten los resultados obtenidos.

Tabla 4.I. Valores del MDR (MN/m²) a 1450°C de los ensayos de variabilidad realizados

Tamaño probetas (mm ³)	Ladrillo	Cantidad de O ₂ inicial (% vol)	Condiciones de flujo	Número de ensayo (6 probetas)	Datos MDR (MN/m ²)
150x25x25	C-1	7.3	A	Único	10.8 ± 0.5
	C-2			Único	11 ± 1
	C-3			Único	12 ± 1
	C-4			Único	12.1 ± 0.7
	L-2	6.9	B	Ensayo 1	10.0 ± 0.8
	L-3			Ensayo 2	10 ± 1
	L-5			Único	9.5 ± 0.5
	L-5			Ensayo 1	9 ± 1
	L-5	0.2		Ensayo 2	9.3 ± 0.9
	L-6			Ensayo 1	8.7 ± 0.8
	L-6			Ensayo 2	9.3 ± 0.5
	L-6			Único	9.6 ± 0.7
100x20x20	L-5	6.9		Ensayo 1	10.4 ± 0.5
	L-5	6.9		Ensayo 2	9.1 ± 0.4
	L-4	0.2		Único	6.6 ± 0.7
	L-5			Único	8.9 ± 0.3

4.2.1. Ensayos realizados con probetas mecanizadas con disco discontinuo

Se realizaron 4 ensayos con probetas pertenecientes a 4 ladrillos diferentes, denominados C-1, C-2, C-3 y C-4 (tabla 4.1), en idénticas condiciones de flujo e igual porcentaje en volumen de O_2 a temperatura ambiente (7.3% vol de O_2 a TA) antes del tratamiento térmico. Las condiciones de flujo fueron de 50 l/h durante el calentamiento y a la temperatura de ensayo (1450°C) (denominado como tipo A). El tamaño de las probetas utilizadas fue de 150x25x25 mm³ y no se conocía el lugar de la pieza refractaria del cual dichas probetas fueron cortadas.

En ensayos realizados con probetas pertenecientes a un mismo ladrillo, la variabilidad obtenida en los valores del MDR es siempre menor que el 10% del valor medio (tabla 4.1). En la figura 4.8 se muestran los valores del MDR frente a la denominación del ladrillo para los ensayos realizados en este apartado. En esta gráfica, como en el resto de las representaciones mostradas en este apartado de estimación de la variabilidad experimental (apartado 4.2.), se ha representado el valor medio (línea continua) de todos los valores obtenidos, así como los valores máximo y mínimo (líneas discontinuas) calculados, sumando o restando a la media el correspondiente valor de la desviación estándar de todos los datos. También se representan los valores medios y la variabilidad obtenida para cada ensayo particular y se analiza si los valores obtenidos para cada ensayo están incluidos total o parcialmente dentro de la distribución normal global. Como se observa en dicha figura, no existen diferencias significativas entre los valores del MDR obtenidos para probetas del mismo material pertenecientes a ladrillos diferentes ensayados bajo idénticas condiciones de flujo y porcentaje de O_2 a TA, ya que todos los datos particulares de cada ensayo están situados dentro de la distribución global.

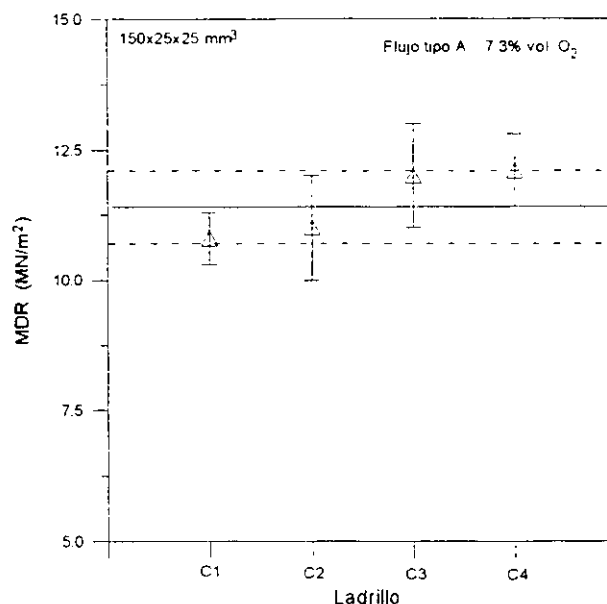


Figura 4.8. Valores del MDR frente a la denominación del ladrillo para los ensayos realizados sobre probetas de 150x25x25 mm³ del material B-85-B-15-2.5. Ensayo realizado en flujo de Ar (50 l/h durante el calentamiento y a 1450°C) partiendo del 7.3% vol de O₂ a TA

4.2.2. Ensayos realizados con probetas mecanizadas con disco continuo

Se realizó una serie de ensayos sobre probetas mecanizadas con disco continuo, cuya localización exacta en el ladrillo refractario se conocía, con objeto de comprobar si la localización de las probetas en la pieza refractaria afectaba a los valores del MDR. Se ensayaron probetas del exterior (zona superior e inferior) y del interior del refractario.

Las condiciones de flujo utilizadas para todos los ensayos fueron de 100 l/h durante el calentamiento hasta 1450°C y de 50 l/h a la temperatura de ensayo (designado como tipo B; tabla 4.1). En esta serie de ensayos se emplearon 2 condiciones iniciales de O₂ a temperatura ambiente (6.9 y 0.2% vol), 2 tamaños de probeta diferentes (150x25x25, 100x20x20 mm³) y 5 ladrillos refractarios.

4.2.2.1. Tamaño de probetas de 150x25x25 mm³ y porcentajes del 0.2 y 6.9% vol de O₂ a temperatura ambiente

Se realizaron 5 ensayos partiendo de un porcentaje del 6.9% vol de O₂ a TA. Las probetas se cortaron de 3 ladrillos distintos denominados L-2, L-3 y L-5 (tabla 4.I). Con probetas del ladrillo L-3 se realizó un único ensayo y con las de los ladrillos L-2 y L-5 se realizaron 2 ensayos idénticos por cada ladrillo (tabla 4.I).

También se realizaron 3 ensayos partiendo de un porcentaje del 0.2% vol de O₂ a TA. Las probetas se cortaron de 2 ladrillos distintos denominados L-5 y L-6 (tabla 4.I). Con probetas del ladrillo L-6 solamente se realizó un ensayo y con las del ladrillo L-5 se realizaron 2 ensayos (tabla 4.I).

En la tabla 4.I se muestran los valores del MDR obtenidos en esta serie de ensayos. No se encontró ninguna correlación entre la localización de la probeta en el ladrillo refractario y el valor del MDR obtenido. Al igual que en el caso de probetas mecanizadas con disco discontinuo, la variabilidad de los valores del MDR obtenidos en un mismo ensayo es siempre menor que el 10% del valor medio. En las figuras 4.9-4.10 se muestran las gráficas valores del MDR frente a la denominación del ladrillo para los ensayos realizados en este apartado, partiendo del 6.9% vol de O₂ a TA (figura 4.9) o del 0.2% vol de O₂ a TA (figura 4.10). Como se observa en ambas figuras, no se aprecian diferencias significativas entre los valores obtenidos en ensayos diferentes para probetas pertenecientes al mismo y/o distinto ladrillo en idénticas condiciones de flujo y porcentaje de O₂ inicial, ya que como en el caso anterior todos los datos particulares de cada ensayo están situados dentro de la distribución global.

De la comparación entre los resultados obtenidos en estos dos últimos apartados (4.2.1. y 4.2.2.1.) se deriva que, siempre que el corte se realice de forma cuidadosa y controlando el estado superficial de las probetas, el que este corte se realice con disco continuo o discontinuo no afecta a los valores del MDR obtenidos.

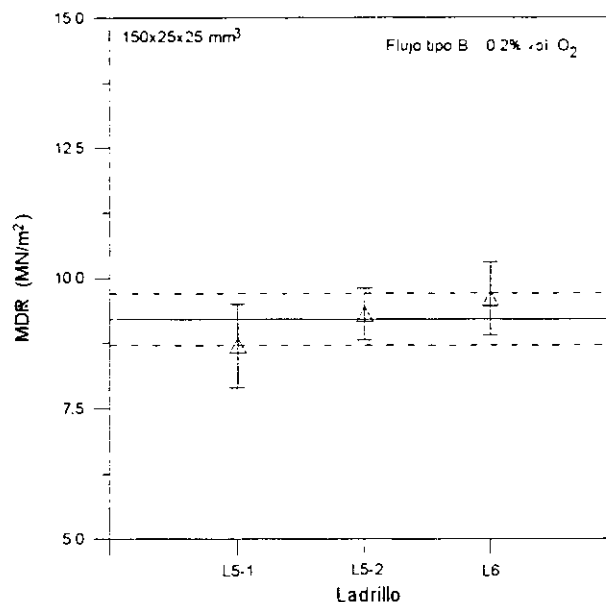


Figura 4.9. Valores del MDR frente a la denominación del ladrillo para los ensayos realizados sobre probetas de 150x25x25 mm³ del material B-85-B-15-2.5. Ensayo realizado en flujo de Ar (100 l/h durante el calentamiento y 50 l/h a 1450°C) partiendo del 6.9% vol de O₂

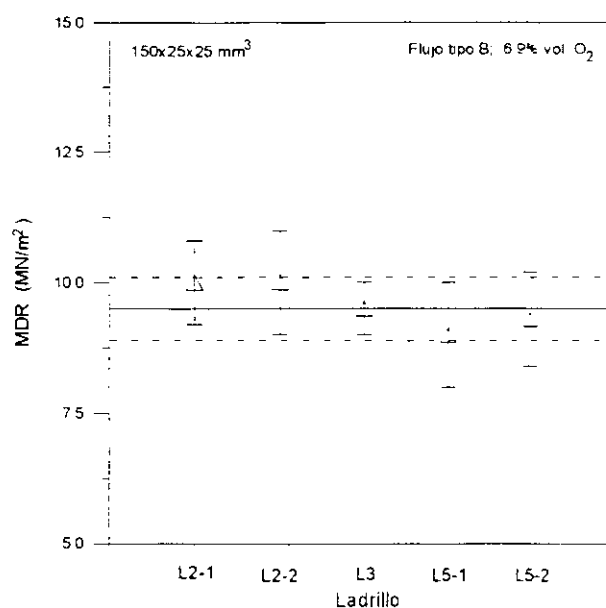


Figura 4.10. Valores del MDR frente a la denominación del ladrillo para los ensayos realizados sobre probetas de 150x25x25 mm³ del material B-85-B-15-2.5. Ensayo realizado en flujo de Ar (100 l/h durante el calentamiento y 50 l/h a 1450°C) partiendo del 0.2% vol de O₂

4.2.2.2. Tamaño de probetas de 100x20x20 mm³ y porcentajes del 0.2 y 6.9% vol de O₂ a temperatura ambiente

Se realizaron 2 ensayos partiendo de un porcentaje del 6.9% vol de O₂ a TA. Las probetas, para realizar esta serie de ensayos, se cortaron del ladrillo denominado L-5 (tabla 4.I).

También se realizaron otros 2 ensayos partiendo de un porcentaje del 0.2% vol de O₂ a TA. Las probetas, para realizar esta serie de ensayos, se cortaron de 2 ladrillos distintos denominados L-4 y L-5 (tabla 4.I).

En las figuras 4.11-4.12 se muestran las gráficas valores del MDR frente a la denominación del ladrillo para los ensayos realizados en este apartado. partiendo del 6.9% vol de O₂ a TA (figura 4.11) o del 0.2% vol de O₂ a TA (figura 4.12).

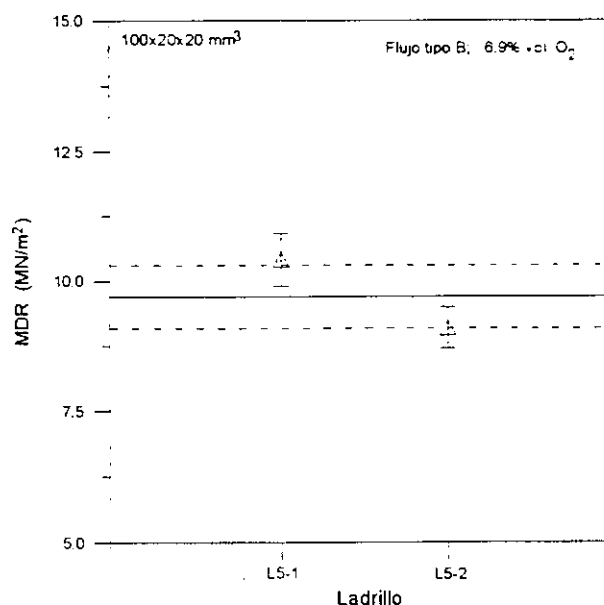


Figura 4.11. Valores del MDR frente a la denominación del ladrillo para los ensayos realizados sobre probetas de 100x20x20 mm³ del material B-85-B-15-2.5. Ensayo realizado en flujo de Ar (100 l/h durante el calentamiento y 50 l/h a 1450°C) partiendo del 6.9% vol de O₂

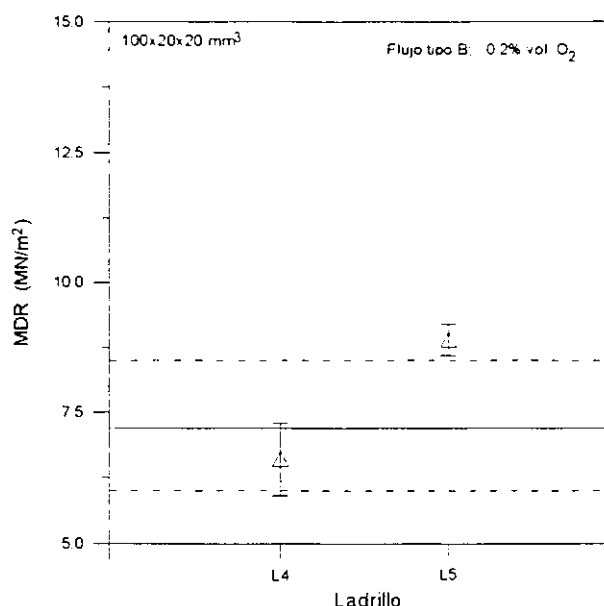


Figura 4.12. Valores del MDR frente a la denominación del ladrillo para los ensayos realizados sobre probetas de $100 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ del material B-85-B-15-2.5. Ensayo realizado en flujo de Ar (100 l/h durante el calentamiento y 50 l/h a 1450°C) partiendo del 0.2% vol de O_2

Al igual que en los ensayos realizados en probetas de mayor tamaño (apartado 4.2.2.1.), no se encontró ninguna correlación entre la localización de la probeta en el ladrillo refractario y el valor del MDR obtenido para un ensayo. La variabilidad de los valores del MDR obtenidos en un mismo ensayo es siempre menor que el 10% del valor medio (tabla 4.1), al igual que ocurría con probetas de tamaño $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$. Sin embargo, se aprecian diferencias significativas entre los valores obtenidos en ensayos diferentes y con probetas pertenecientes al mismo y/o distinto ladrillo tratadas bajo idénticas condiciones de O_2 inicial (figuras 4.11-4.12), donde se observa claramente que los resultados obtenidos no están situados dentro de la variabilidad global, sobre todo en los ensayos en los que se parte del 0.2% vol de O_2 . Estas diferencias no se observaron en los valores del MDR para probetas de $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ obtenidos en idénticas condiciones de ensayo.

En ninguno de los ensayos realizados en este apartado de estimación de la variabilidad experimental (apartado 4.2.) se ha observado que el tiempo de permanencia a la temperatura de ensayo afecte a los valores del MDR obtenidos. En este capítulo se demuestra, como ya se

había demostrado en el capítulo anterior (capítulo 3) para el caso del ensayo de Compresión diametral que, una vez alcanzada la estabilización, el tiempo de permanencia a la temperatura de ensayo, en los márgenes necesarios para la realización del ensayo mecánico, no influye en los valores del MDR.

Con la realización de esta serie de ensayos se ha observado que el tamaño de las probetas así como el porcentaje en volumen de O_2 en el horno pueden afectar a los valores del Módulo de rotura. A partir de estos resultados, en el siguiente capítulo se va a estudiar la influencia del tamaño de las probetas y del porcentaje en volumen de O_2 en los valores del Módulo de rotura.

4.3. CONCLUSIONES

Se han realizado una serie de ensayos con objeto de determinar la variabilidad experimental del Módulo de rotura determinado con el equipo de caracterización mecánica utilizado, de materiales refractarios conformados de magnesia-grafito a 1450°C bajo flujo de gas inerte.

C-4.1. La variabilidad en los valores del Módulo de rotura obtenidos en un mismo ensayo sobre seis probetas de las mismas dimensiones, con el equipo experimental disponible no supera nunca el 10% del valor medio del Módulo de rotura obtenido.

C-4.2. La zona del ladrillo refractario de la cual han sido extraídas las probetas para la determinación del Módulo de rotura en caliente no influye en los valores obtenidos de este parámetro.

C-4.3. La variabilidad experimental observada en los valores del Módulo de rotura en caliente obtenidos en diferentes ensayos dependen del tamaño de probeta empleado en el ensayo. Así, bajo idénticas condiciones experimentales de temperatura y atmósfera, la variabilidad en probetas de $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ es inferior al 10% del valor medio global de la

distribución normal de todos los valores obtenidos, mientras que en probetas de $100 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$, la variabilidad obtenida excede el 10% del valor medio global.

C-4.4. En probetas de tamaño $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$, tanto los valores del Módulo de rotura, como la variabilidad experimental obtenida en diferentes ensayos no dependen de las condiciones atmosféricas. Sin embargo, en probetas de tamaño $100 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ las condiciones atmosféricas influyen tanto en los valores del Módulo de rotura obtenidos como en la variabilidad experimental.

4.4. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE MEDIDA

Además de mantener constante la orientación de la carga respecto a la dirección de prensado de los materiales, como se concluyó en el capítulo 3 (apartado 3.8.), a partir de los resultados obtenidos en este capítulo se fijaron una serie de variables experimentales que tampoco se han modificado en el resto de los ensayos realizados en este estudio. Las condiciones generales utilizadas a partir de este momento han sido, además de la velocidad de calentamiento del horno y el tipo de gas ya definidas en el apartado 4.1.1.1., el flujo de gas (100 l/h durante el calentamiento y 50 l/h a la temperatura de ensayo) y el número de probetas por ensayo (6 probetas por ensayo). La velocidad de carga utilizada se determinó (apartado 4.2.) en función del tamaño de probeta y de la velocidad de variación de tensión utilizada para los ensayos mecánicos (apartado 4.1.3.3.).

CAPÍTULO 5

**INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES
ATMÓSFERA Y SISTEMA DE CARGA EN EL
COMPORTAMIENTO MECÁNICO A ALTA TEMPERATURA
DE REFRACTARIOS DE MAGNESIA-GRAFITO**

Una vez estimado el margen de variabilidad esperable ($\sim 10\%$ del valor medio) en los valores del Módulo de rotura de materiales de magnesia-grafito, se pasó a estudiar el efecto de las variables de ensayo sobre el comportamiento mecánico de estos materiales.

En este capítulo se estudia la influencia de las condiciones de medida en el comportamiento mecánico a alta temperatura de un material refractario conformado de MgO-C-Al. Las variables experimentales analizadas han sido: la temperatura del ensayo y la cantidad de O_2 existente en el horno durante los ensayos en cuanto al tratamiento térmico y las 2 combinaciones tamaño de probeta-distancia interapoyos en cuanto al método de ensayo mecánico. En el capítulo anterior se observó que el tiempo de estancia a la temperatura de tratamiento (20-80 min) antes del ensayo mecánico no era un factor determinante, como se dedujo previamente en el capítulo 3.

5.1. DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS

Los ensayos mecánicos se realizaron utilizando el equipo descrito en el capítulo 4. Se han ensayado probetas del ladrillo comercial de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) por las mismas razones argumentadas en el apartado 4.2. Los ensayos fueron realizados a la temperatura de 1450°C bajo las condiciones generales del ensayo (orientación, velocidad de calentamiento, tipo y flujo de gas y velocidad de carga) descritas en el apartado 4.4. Se realizaron ensayos partiendo de 3 condiciones de O_2 diferentes a temperatura ambiente (0.2, 6.9 y 15 % vol). Se determinó la cantidad de O_2 existente en el interior del horno a lo largo de todo el ensayo, así como la cantidad de CO generada durante los tratamientos térmicos, al igual que en el capítulo 3 (apartado 3.2.). Se utilizaron probetas de tamaño $150 \times 25 \times 25$ y $100 \times 20 \times 20$ mm³ y las distancias interapoyos (125 y 60 mm) respectivamente (apartado 4.2.).

Los valores del Módulo de rotura a alta temperatura se calcularon aplicando la ecuación [1.25] (apartado 1.4.2.) para el valor de la tensión (σ) máxima, y el Módulo de

elasticidad se determinó a partir de las relaciones tensión (σ)-deformación (ϵ) obtenidas, calculando ϵ a través de la ecuación [4.1] (apartado 4.1.3.3.). Las correcciones de las curvas carga-desplazamiento se realizaron de acuerdo a la media ($10.4 \text{ N}/\mu\text{m}$) obtenida a partir de la curva de calibrado carga-desplazamiento realizado con la probeta de Al_2O_3 (apartado 4.1.3.3.).

Una vez ensayadas las probetas se realizaron estudios microestructurales mediante microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) y catodoluminiscencia (CL), técnicas descritas en el capítulo 2 (apartado 2.1.4.).

5.2. EVOLUCIÓN DE LA ATMÓSFERA DEL HORNO

Los valores de emisión de CO (% en volumen) medidos durante los tratamientos térmicos aumentaban progresivamente con el incremento de la temperatura, variando desde $\sim 1.5\%$ vol a 1200°C hasta $\sim 4\%$ vol a 1450°C , valores del mismo orden que los registrados durante los tratamientos térmicos realizados en el capítulo 3 (apartado 3.3.1.). No se observaron diferencias del porcentaje en volumen de CO medido en función del tamaño de las probetas o la cantidad de O_2 a TA.

La figura 5.1 muestra la variación de la cantidad de O_2 existente en el interior del horno frente a la temperatura para los ensayos realizados con el horno cerrado y sin probetas partiendo de unos porcentajes de O_2 a temperatura ambiente (TA) del 15% vol (figura 5.1.a), 6.9% vol (figura 5.1.b) y 0.2% vol (figura 5.1.c).

En la figura 5.2 se muestran las correspondientes gráficas de la variación de la cantidad de O_2 existente en el interior del horno frente a la temperatura para ensayos realizados con probetas de ambos tamaños ($100 \times 20 \times 20$ y $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$) partiendo de los mismos porcentajes de O_2 a TA.

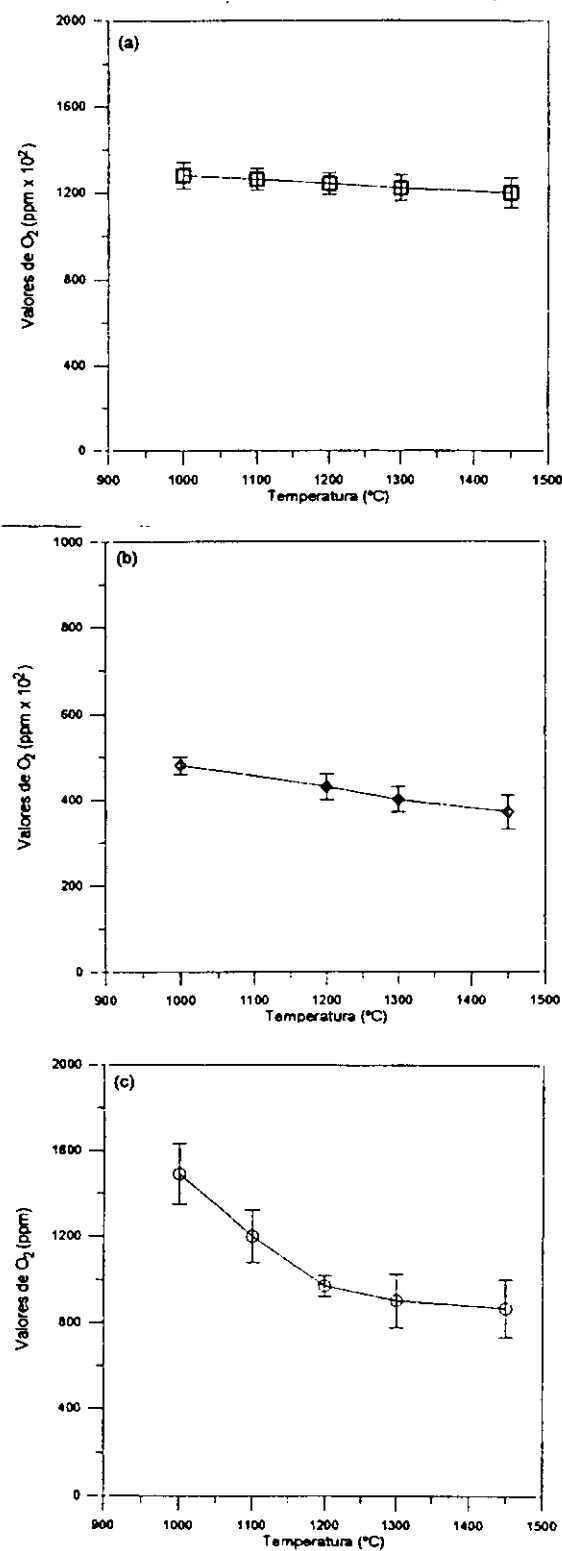


Figura 5.1. Variación de la cantidad de O_2 existente en el interior del horno frente a la temperatura para los ensayos realizados sin probetas partiendo de unos porcentajes de O_2 a TA de: (a) 15% vol, (b) 6.9% vol y (c) 0.2 % vol

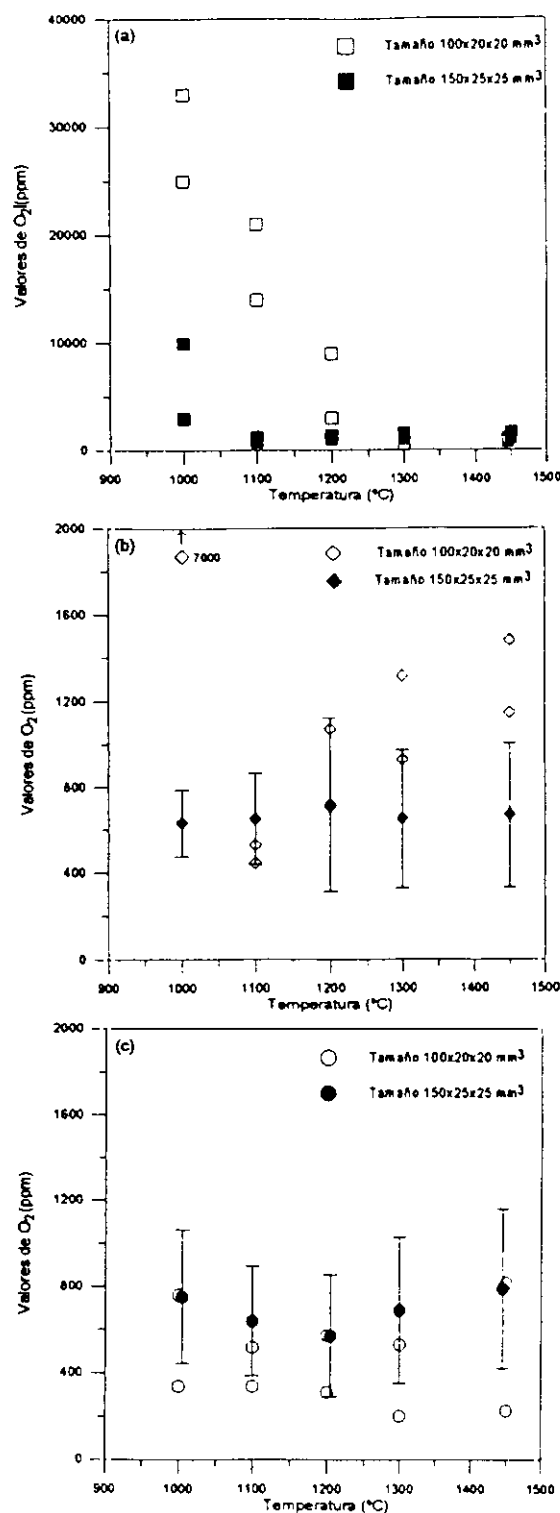


Figura 5.2. Variación de la cantidad de O_2 existente en el interior del horno frente a la temperatura para los ensayos realizados con probetas de ambos tamaños del material (B-85-B-15-2.5) partiendo de unos porcentajes de O_2 a TA de: (a) 15% vol, (b) 6.9% vol y (c) 0.2 % vol

Comparando los ensayos realizados sin probetas (figura 5.1) con los ensayos realizados con probetas (figura 5.2) en las mismas condiciones atmosféricas de partida y de flujo de gas durante el calentamiento, se deduce que las probetas modifican las condiciones atmosféricas del horno, reduciéndose casi en 2 órdenes de magnitud la cantidad de O_2 existente en el horno en los ensayos realizados con probetas para el caso del 15 y del 6.9 % vol de O_2 a TA respecto al ensayo realizado con el horno cerrado y sin probetas, observándose una diferencia menor en los ensayos realizados partiendo del 0.2 % vol de O_2 a TA.

De la figura 5.2 se desprende que la cantidad de O_2 existente en el horno durante el calentamiento es mucho mayor para los ensayos realizados con las probetas de tamaño $100 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ para los porcentajes del 15 y del 6.9% vol (figura 5.2.a y b), siendo dicha cantidad de O_2 prácticamente igual para ambos tamaños de probeta a todas las temperaturas al comenzar los ensayos con el 0.2% vol de O_2 a TA (figura 5.2.c). Para los ensayos realizados partiendo del 15% vol de O_2 a TA, la cantidad de O_2 se iguala para ambos tamaños de probeta a partir de 1200°C , siendo a temperaturas menores ($1000\text{--}1100^\circ\text{C}$) casi un orden de magnitud superior en los ensayos realizados con probetas de $100 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$. Para los ensayos realizados partiendo de un 6.9% vol de O_2 a TA, la cantidad de O_2 se iguala a partir de 1100°C , siendo a temperaturas de 1000°C un orden de magnitud superior en los ensayos realizados con probetas de tamaño $100 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$.

En la tabla 5.1 se muestran los valores de O_2 medidos en el horno a la temperatura de ensayo (1450°C) para cada tamaño de probeta y condición de O_2 a TA empleados. Como se puede apreciar en dicha tabla, no se observan diferencias en función del tamaño de las probetas.

Tabla 5.I. Valores de O_2 existentes en el horno durante el tratamiento a la temperatura de ensayo ($1450^\circ C$) para cada tamaño y porcentaje en volumen de O_2 a TA

Tamaños (mm^3)	Valores de O_2 a TA (% vol)	Valores de O_2 a $1450^\circ C$ (ppm)
100x20x20	15	1268 ± 269
	6.9	1079 ± 246
	0.2	759 ± 418
150x25x25	15	1475 ± 264
	6.9	1082 ± 235
	0.2	856 ± 419

5.3. MICROESTRUCTURA Y FASES

Se realizaron difractogramas de Rayos X del interior y de la superficie de las probetas ensayadas mecánicamente para identificar las fases formadas durante los tratamientos. En los difractogramas del interior de todas las probetas ensayadas bajo diferentes condiciones de O_2 (15, 6.9 y 0.2% vol) se observaron las mismas fases (figura 5.3). Las fases observadas en estos difractogramas fueron el grafito, la MgO y la $MgAl_2O_4$. Sin embargo en los difractogramas de la superficie de las probetas (figura 5.4) se observaron diferentes fases dependiendo del porcentaje de O_2 del que se parte a TA. Los difractogramas de la superficie de las probetas ensayadas partiendo del 15 y 6.9% vol de O_2 presentan las mismas fases, siendo éstas la $MgAl_2O_4$ y la MgO (figura 5.4.a), mientras que, los difractogramas de las probetas ensayadas partiendo del 0.2% vol de O_2 muestran, además de las fases mencionadas anteriormente, los picos característicos del grafito (figura 5.4.b).

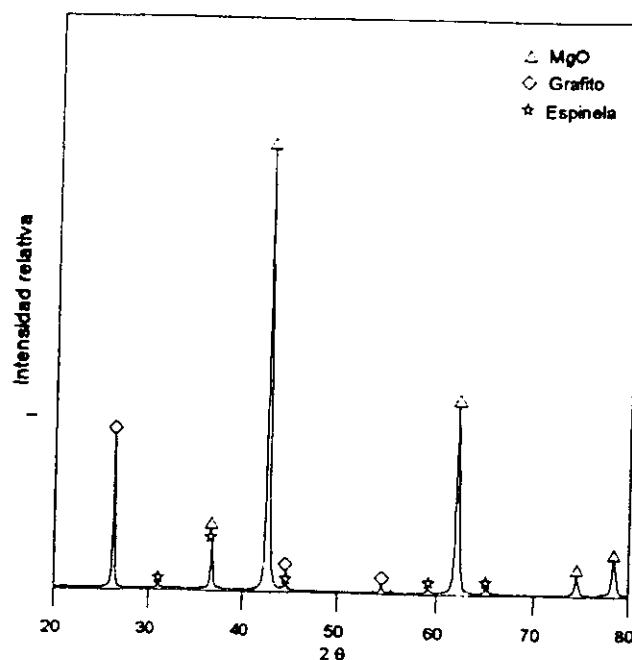


Figura 5.3. Difractograma de Rayos X del interior de una probeta del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) tratada a 1450°C partiendo del 6.9% vol de O_2 a TA

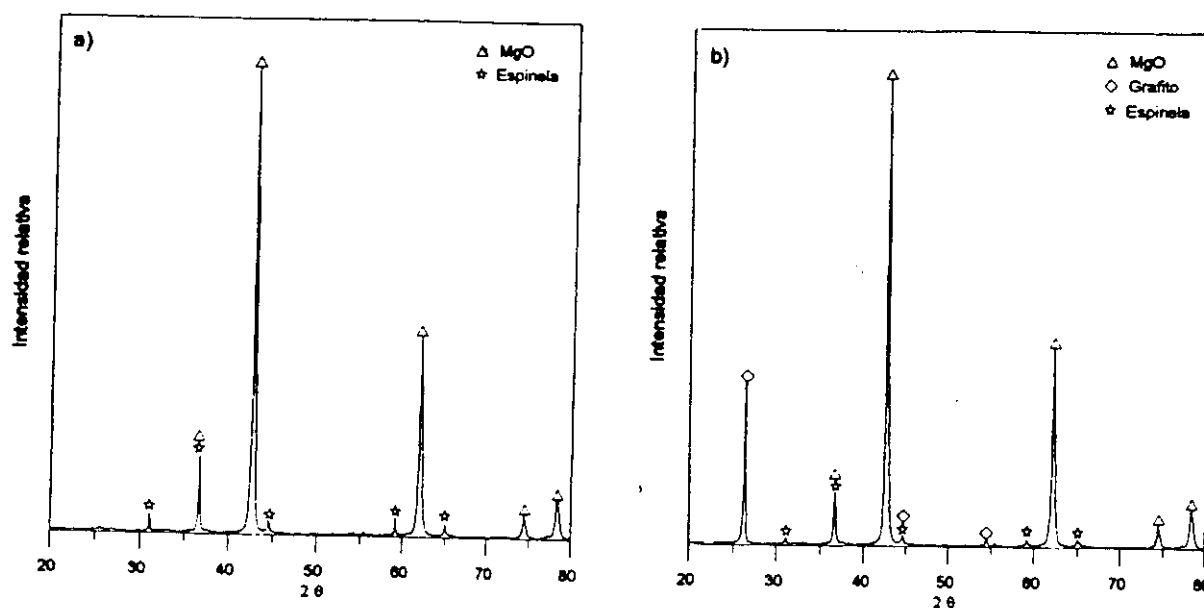


Figura 5.4. Difractogramas de Rayos X de la superficie de probetas del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5).

a) Probeta tratada a 1450°C partiendo del 15% vol de O_2 a TA

b) Probeta tratada a 1450°C partiendo del 0.2% vol de O_2 a TA

En las figuras 5.5-5.7 se muestran las micrografías realizadas por microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) de superficies pulidas de secciones paralelas a la dirección de carga de probetas de tamaño $100 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ (a) y $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ (b), partiendo del 15% vol (figura 5.5), del 6.9% vol (figura 5.6) y del 0.2% vol (figura 5.7) de O_2 a TA. En estas micrografías se observa una zona descarburizada a lo largo de la superficie en tensión para ambos tamaños de probeta en los ensayos realizados partiendo de cantidades iniciales de O_2 a TA elevadas (figuras 5.5 y 5.6), no observándose dicha zona en las probetas ensayadas partiendo del 0.2% vol de O_2 a TA (figura 5.7). Esta observación microestructural de la superficie, en la cual no se observa grafito en probetas ensayadas bajo condiciones de O_2 a TA elevadas (15 y 6.9% vol, figuras 5.5-5.6), coincide con los datos de los difractogramas de Rayos X realizados a la superficie de dichas probetas, en los cuales no aparecen los picos correspondientes al grafito (figura 5.4.a). En probetas ensayadas, partiendo del 0.2% vol de O_2 , si se observan los picos característicos del grafito (figura 5.4.b) y, en las probetas ensayadas bajo estas condiciones iniciales de O_2 no se observa la zona descarburizada (figura 5.7).

En las figuras 5.8-5.10 se muestran las micrografías realizadas por catodoluminiscencia (CL) de superficies pulidas de secciones paralelas a la dirección de carga de probetas de tamaño $100 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ (a) y $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ (b), partiendo de condiciones atmosféricas del 15% vol (figura 5.8), del 6.9% vol (figura 5.9) y del 0.2% vol (figura 5.10) de O_2 a TA. En estas micrografías se observa la formación de MgAl_2O_4 , que ya fue identificada en el capítulo 2 (apartado 2.1.4.6.2.), en la zona descarburizada de todas las probetas, y coincide con los datos aportados por los difractogramas de Rayos X, en los cuales se observan los picos característicos de la MgAl_2O_4 en la superficie de todas las probetas, de ambos tamaños, ensayadas bajo diferentes condiciones de O_2 (figura 5.4). La cantidad de MgAl_2O_4 observada en la superficie de las probetas aumenta al aumentar el espesor de la zona descarburizada (figuras 5.8-5.10).

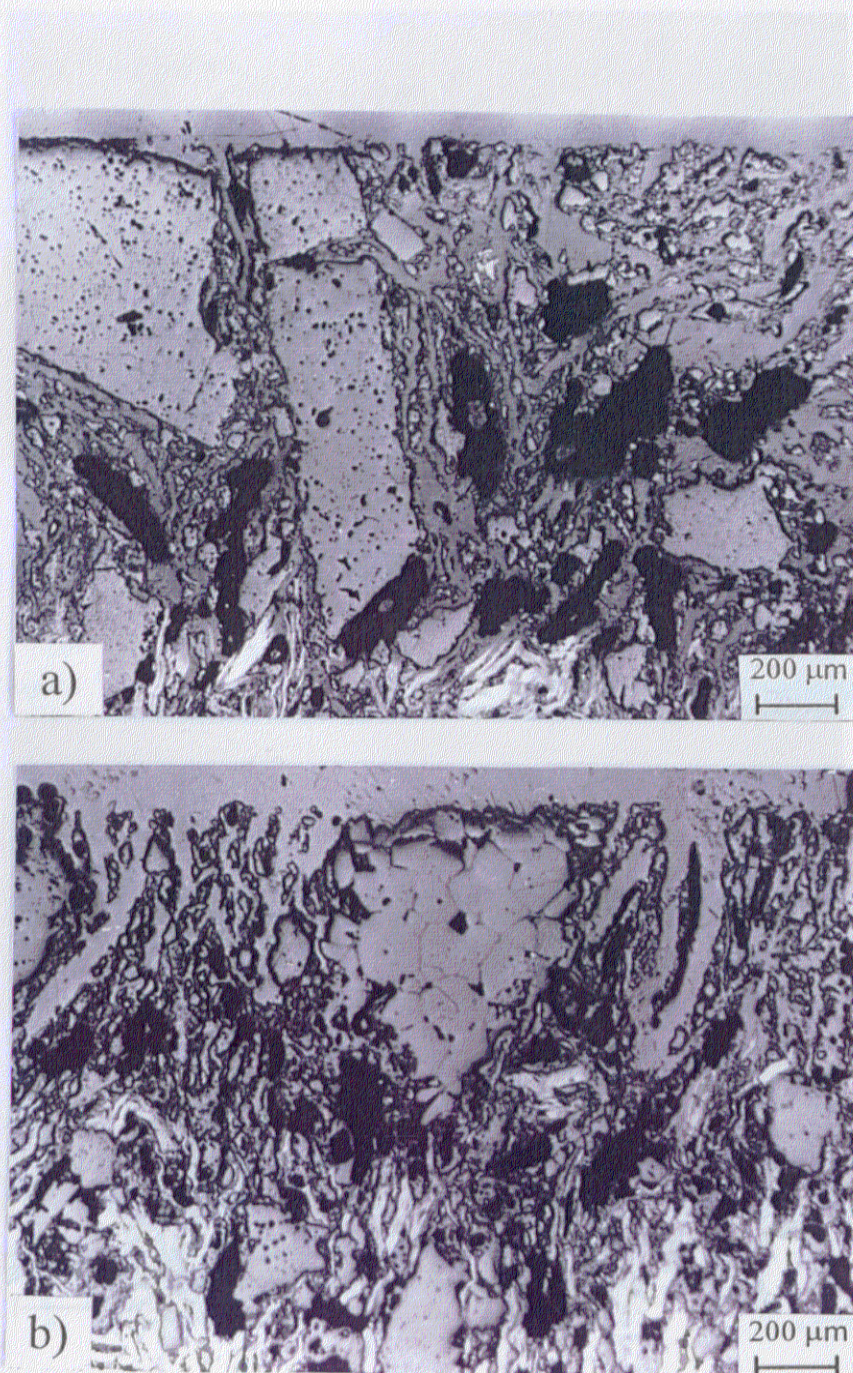


Figura 5.5. Micrografías (MOLR) de la superficie de secciones paralelas a la dirección de carga del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) partiendo de un porcentaje del 15% vol de O₂ a TA.

a) Probetas de tamaño 100x20x20 mm³, b) probetas de tamaño 150x25x25 mm³

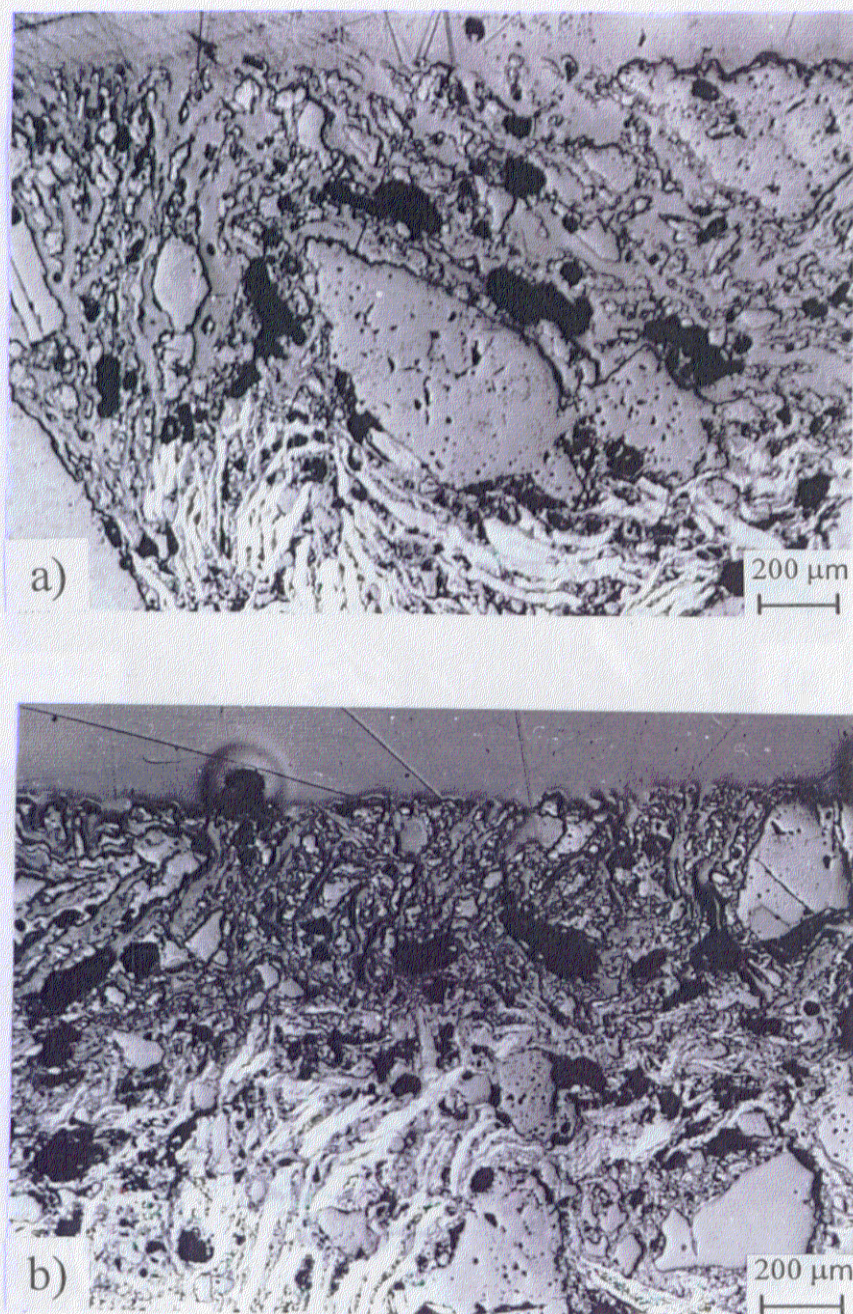


Figura 5.6. Micrografías (MOLR) de la superficie de secciones paralelas a la dirección de carga del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5), partiendo de un porcentaje del 6.9% vol de O₂ a TA.

a) Probetas de tamaño 100x20x20 mm³, b) probetas de tamaño 150x25x25 mm³

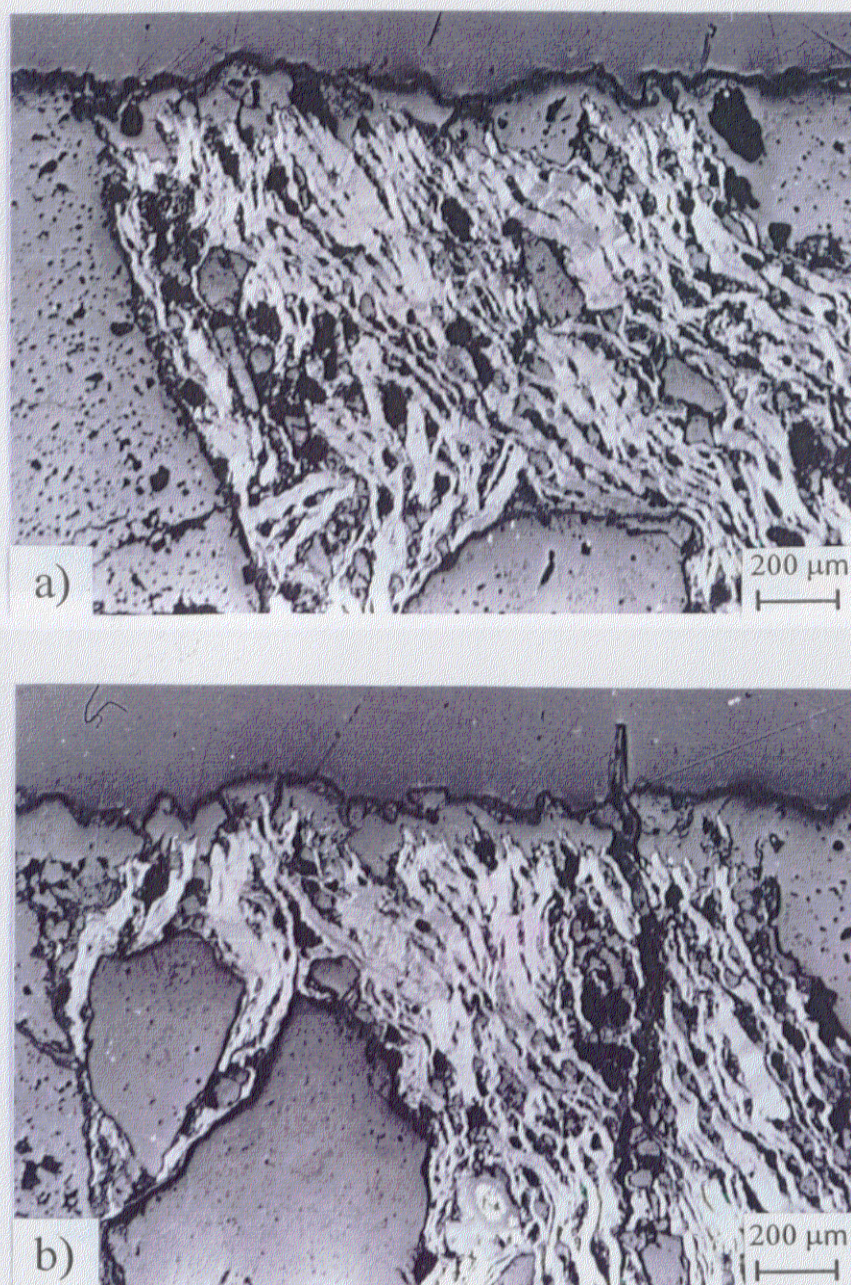


Figura 5.7. Micrografías (MOLR) de la superficie de secciones paralelas a la dirección de carga del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5), partiendo de un porcentaje del 0.2% vol de O_2 a TA.

a) Probetas de tamaño $100 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$, b) probetas de tamaño $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$

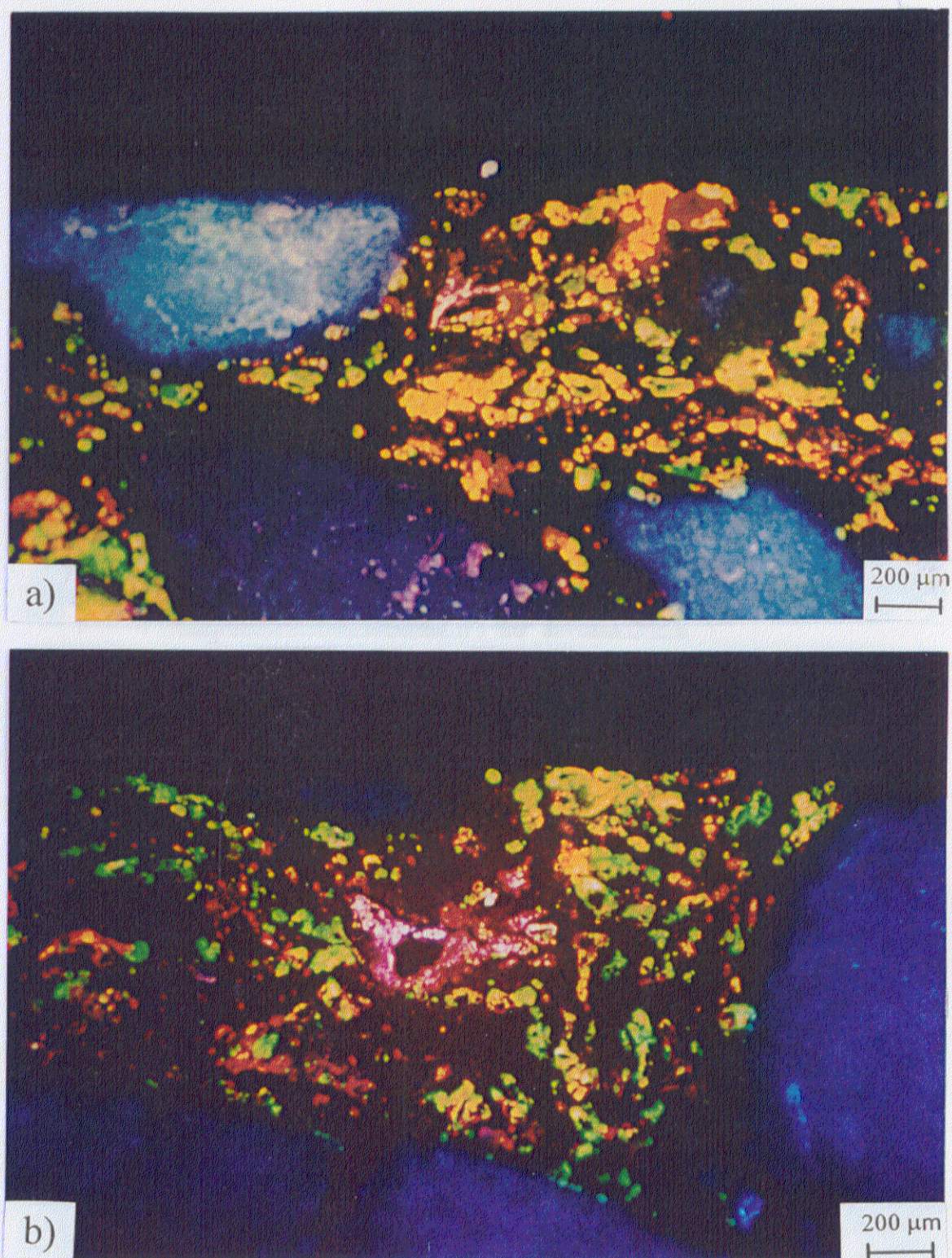


Figura 5.8. Micrografías (CL) de la superficie de secciones paralelas a la dirección de carga del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) partiendo de un porcentaje del 15% vol de O₂ a TA.

a) Probetas de tamaño 100x20x20 mm³, b) probetas de tamaño 150x25x25 mm³

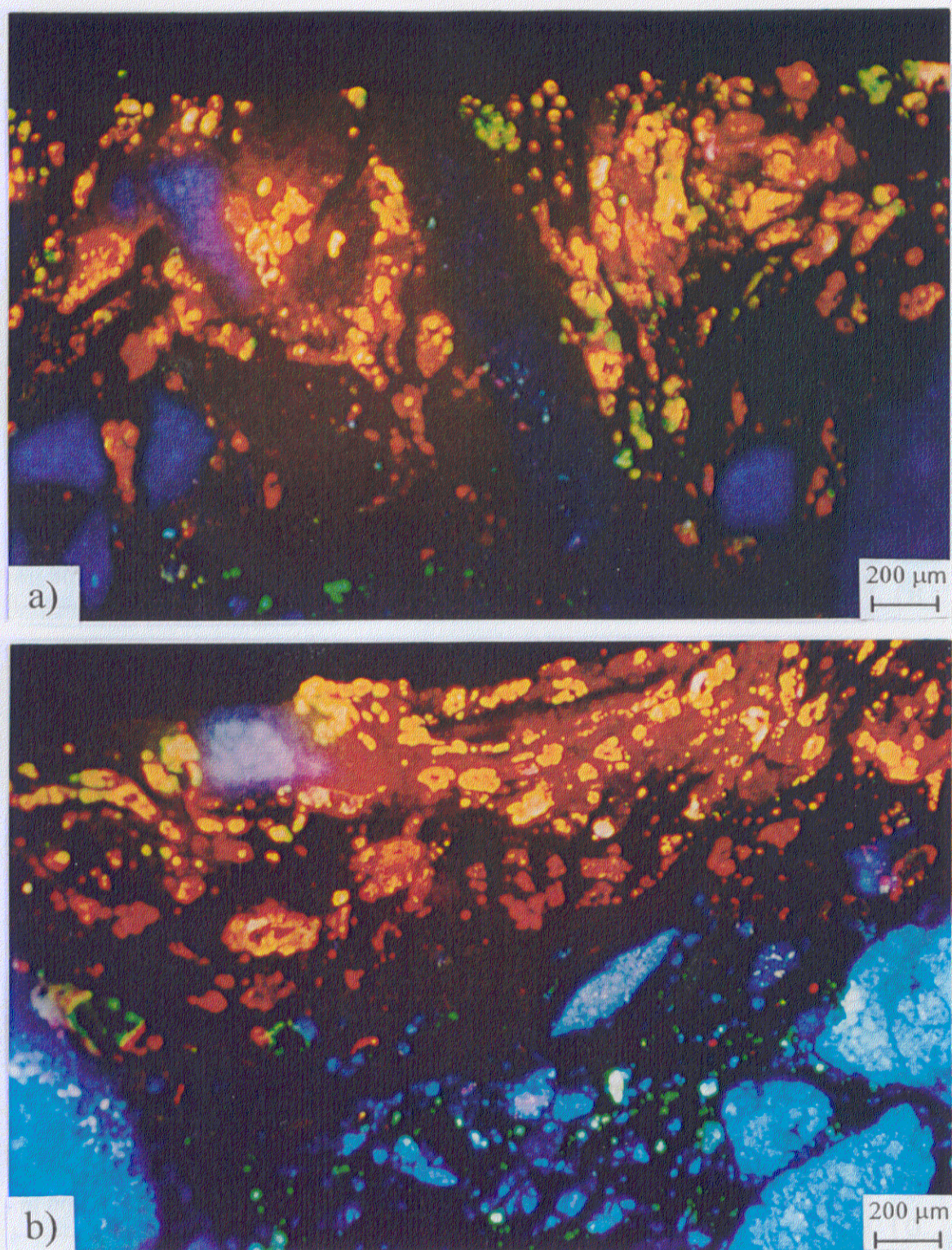


Figura 5.9. Micrografías (CL) de la superficie de secciones paralelas a la dirección de carga del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5), partiendo de un porcentaje del 6.9% vol de O₂ a TA.

a) Probetas de tamaño 100x20x20 mm³, b) probetas de tamaño 150x25x25 mm³

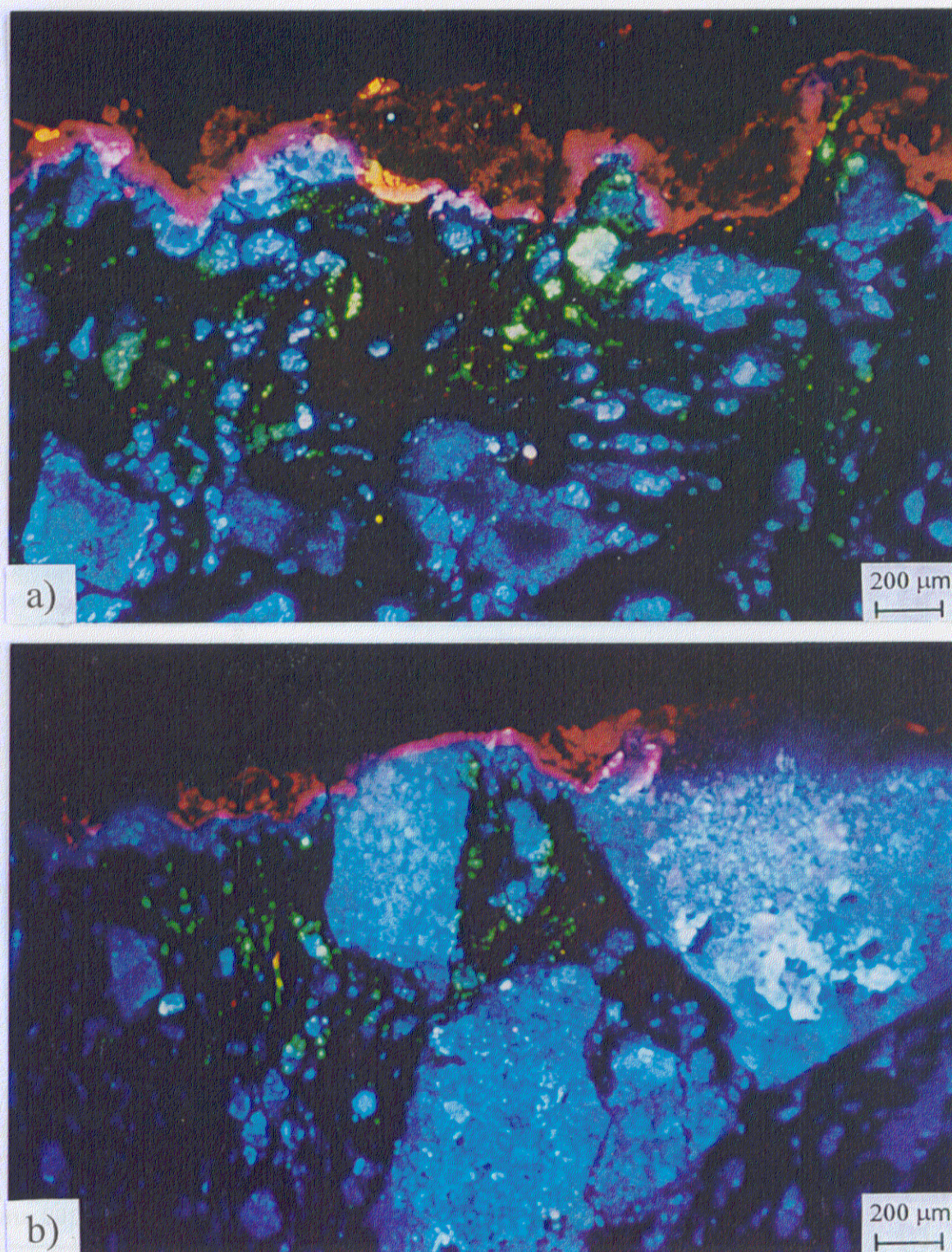


Figura 5.10. Micrografías (CL) de la superficie de secciones paralelas a la dirección de carga del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5), partiendo de un porcentaje del 0.2% vol de O₂ a TA.

a) Probetas de tamaño 100x20x20 mm³, b) probetas de tamaño 150x25x25 mm³

La morfología de la MgO formada por la reoxidación del Mg (g) (apartado 1.3.2.) varía en función de la cantidad de O₂ existente en el horno a temperatura ambiente. Se observa la formación de una capa densa de MgO en los casos de probetas ensayadas con un porcentaje de O₂ del 0.2 % vol (figura 5.10) y partículas aisladas en las probetas ensayadas partiendo de porcentajes de O₂ a TA mayor (figuras 5.8 y 5.9).

En la tabla 5.II se resumen los espesores de la zona descarburizada y la morfología de la MgO procedente de la reoxidación del Mg (g) (apartado 1.3.2.) que presentan las probetas después de los ensayos realizados para los 2 tamaños de probeta y las 3 condiciones atmosféricas de O₂ a TA. En esta tabla se observa que el espesor de la zona descarburizada es menor en probetas de mayor tamaño y disminuye al disminuir la cantidad de O₂ medida a TA. Comparando los espesores observados para los dos tamaños de probeta con las gráficas de la variación de la cantidad de O₂ con la temperatura (figuras 5.1-5.2, apartado 5.2.), se deduce que el espesor de la zona descarburizada está directamente relacionado con la cantidad de O₂ existente en la atmósfera del horno a temperaturas menores a 1200°C, temperatura a la cual la cantidad de O₂ se iguala para ambos tamaños de probeta y bajo diferentes condiciones de O₂ medidas a TA.

Tabla 5.II. Espesores de la zona descarburizada y formación de la capa de MgO en probetas ensayadas a 1450°C para cada tamaño y condición de O₂ a TA

Tamaños (mm ³)	Valores de O ₂ a TA (% vol)	Espesor zona descarburizada (mm)	Capa de MgO
100x20x20	15	1.3 - 1.5	Partículas aisladas
	6.9	0.8 - 1.0	Partículas aisladas
	0.2	--	Continua
150x25x25	15	0.8 - 1.0	Partículas aisladas
	6.9	0.5 - 0.6	Partículas aisladas
	0.2	--	Continua

En la figura 5.11 se muestran las micrografías realizadas por catodoluminiscencia (CL) del interior de probetas de ambos tamaños, partiendo de condiciones atmosféricas del 15% vol (a), del 6.9% vol (b) y del 0.2% vol (c) de O_2 a TA. En estas micrografías se observa la formación de $MgAl_2O_4$ de color blanco. La cantidad de $MgAl_2O_4$ observada en el interior de las probetas de ambos tamaños disminuye con el incremento del porcentaje de O_2 medido a TA y la cantidad de O_2 en el horno a $T < 1200^\circ C$.

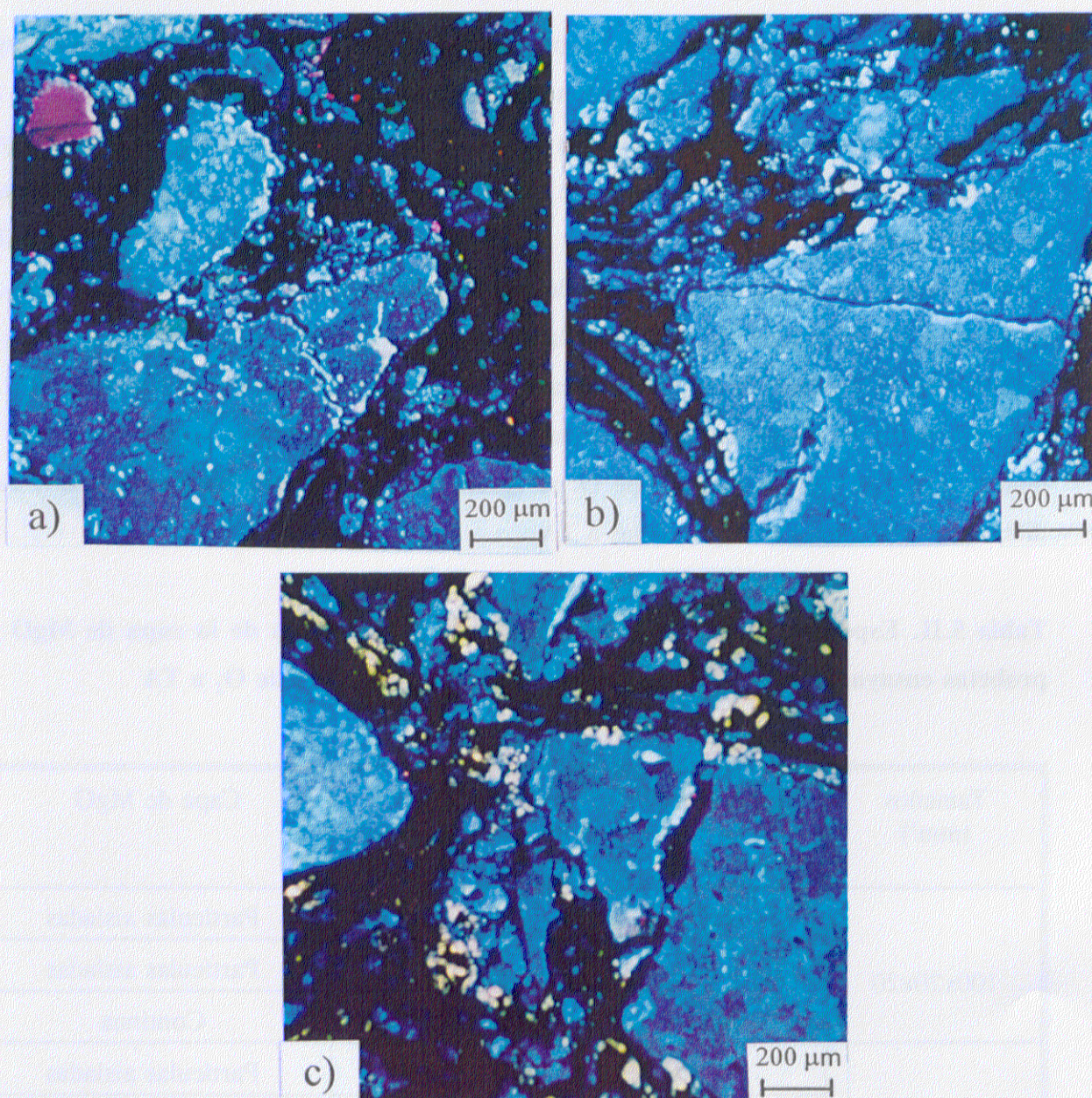


Figura 5.11. Micrografías (CL) del interior de probetas de tamaño $100 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) partiendo de unos porcentajes de O_2 a TA de: a) 15% vol, b) 6.9% vol, c) 0.2% vol

5.4. RELACIONES CONDICIONES DE MEDIDA - MICROESTRUCTURA - ESTABILIDAD TERMODINÁMICA

Resumiendo, se han realizado ensayos con distintos tamaños de probetas y diferente porcentaje en volumen de O_2 a TA, y se ha observado que el tamaño de las probetas y la cantidad de O_2 existente en la atmósfera del horno determinan las condiciones atmosféricas a temperaturas menores a 1200°C . Mayores cantidades de O_2 a TA (15 y 6.9%) y menor tamaño de probeta implican mayor cantidad de O_2 a $T \leq 1200^\circ\text{C}$. La cantidad de O_2 existente en la atmósfera del horno a $T < 1200^\circ\text{C}$, ha de ser la responsable de las diferencias microestructurales encontradas entre el espesor de la zona descarburizada, la cantidad de $MgAl_2O_4$ externa e interna observada y la morfología que presenta la capa densa de MgO . Para las condiciones más oxidantes a $T < 1200^\circ\text{C}$ se forma una zona descarburizada de mayor espesor cuanto mayor es la cantidad de O_2 en el horno a $T < 1200^\circ\text{C}$ y mayor cantidad de $MgAl_2O_4$ de colores en la superficie; la MgO procedente de la reoxidación del Mg (g) es escasa y está en forma de pequeñas partículas aisladas y se forma muy pequeña cantidad de $MgAl_2O_4$ interna. En las probetas ensayadas en las condiciones menos oxidantes a $T < 1200^\circ\text{C}$ no tiene lugar la formación de la zona descarburizada, se forma pequeña cantidad de $MgAl_2O_4$ de colores en la superficie, se observa una capa densa continua de MgO en la superficie de las probetas y se forma gran cantidad de $MgAl_2O_4$ blanca en el interior de las probetas.

En ensayos realizados partiendo del 0.2% vol de O_2 a TA se ha observado la formación de una capa densa continua de MgO (figura 5.10) en las probetas ensayadas a 1450°C , mientras que para los ensayos realizados partiendo del 6.9 y 15% vol de O_2 a TA se ha observado la formación de partículas aisladas de MgO (figuras 5.8-5.9) detrás de la zona descarburizada formada durante los tratamientos.

La capa densa continua de MgO observada en la superficie de las probetas en estos ensayos no se observó sobre la superficie de las probetas tratadas térmicamente bajo flujo directo del gas (capítulo 3), observándose únicamente MgO reoxidada en la puerta fría del horno para la temperatura de tratamiento de 1450°C (apartado 3.4.). Esto indica que la reducción carbothermal (reacción [1.6]) ha tenido lugar a la temperatura de 1450°C tanto en

los ensayos descritos en este capítulo, como en los descritos en el capítulo 3, la única diferencia es la localización de dicha MgO reoxidada. Este fenómeno puede explicarse por las P_{O_2} existentes en cada horno. En los ensayos descritos en el capítulo 3 la no formación de la capa densa de MgO en la superficie de las probetas indicaba que la P_{O_2} en la zona caliente del horno era menor o igual a 10^{-6} atm, presión parcial mínima que se puede considerar para que los gases no intervengan en las reacciones. En los ensayos realizados en este capítulo las cantidades de O_2 presentes en el gas saliente (~ 700 - 1400 ppm a 1450°C tabla 5.1) son superiores a las que incorporaba el gas entrante (3 ppm), debido al mayor volumen del equipo utilizado. Por ello, es de prever que las P_{O_2} sobre la superficie de las probetas sean del mismo orden que las detectadas en el gas saliente ($\sim 10^{-3}$ atm) y que, por tanto la reoxidación del Mg (g) ocurra sobre la superficie de las probetas.

La formación de la capa densa continua de MgO en las probetas ensayadas en condiciones de O_2 a TA del 0.2% vol y la presencia de partículas aisladas de MgO reoxidada justo detrás de la zona descarburizada en las probetas ensayadas en condiciones de O_2 a TA elevadas indican que, durante los ensayos, ha tenido lugar la reducción carbotermal de la MgO (s) (reacción [1.6]), la formación de Mg (g) por dicha reacción y su reoxidación sobre las probetas formando MgO (s). De acuerdo con los resultados del capítulo 3, esta reacción sólo tiene lugar a $T > 1200^\circ\text{C}$, temperatura a la cual la P_{O_2} es la misma en los ensayos realizados para los dos tamaños de probetas (figura 5.2). Por lo tanto, las diferencias existentes entre la morfología de la MgO reoxidada de las probetas tratadas con alto y bajo contenido de O_2 a $T < 1200^\circ\text{C}$ (figuras 5.8-5.10) tiene que ser debida a cambios microestructurales en las probetas que hayan tenido lugar a temperaturas inferiores a la de la reducción carbotermal.

La formación de la capa densa continua de MgO en la superficie de probetas tratadas a la temperatura máxima de 1450°C , ha sido observada por otros autores en probetas tratadas a esta misma temperatura en atmósfera de N_2 , Ar o CO (98-100, 102, 107).

La formación de partículas aisladas de MgO detrás de la zona descarburizada ha sido observada por Rigaud y col. (192) en sus estudios realizados sobre probetas cilíndricas de materiales de MgO-C y MgO-C-Al, fabricadas en laboratorio y tratadas a la temperatura de

1600°C en flujo de aire ($P_{O_2} = 0.19$ atm). Estos mismos autores observan, por difracción de Rayos X, la formación de $MgAl_2O_4$ en dicha zona descarburizada, al igual que ocurre en este apartado para las probetas ensayadas bajo las condiciones de O_2 más elevadas a temperatura ambiente.

En probetas ensayadas a 1450°C, partiendo de un porcentaje del 15 y 6.9% vol de O_2 a TA, se observa cerca de la superficie en tensión $MgAl_2O_4$ de color verde (identificada en el capítulo 2, apartado 2.1.4.6.2.), ya descrita en capítulos anteriores incluso a temperaturas inferiores (1200°C) (figura 3.6, apartado 3.4.) y $MgAl_2O_4$ de colores rojo y amarillo (identificadas en el capítulo 2, apartado 2.1.4.6.2.), localizadas en la zona descarburizada, no observadas a ninguna temperatura de tratamiento (1200 y 1450°C) utilizadas en el estudio realizado en el capítulo 3. Para los ensayos realizados, partiendo del 0.2% vol, sólo se observa detrás de la capa densa de MgO , la presencia de $MgAl_2O_4$ aislada de color verde. La formación de $MgAl_2O_4$ que emiten distintos colores por CL puede estar relacionado con que tengan lugar distintas reacciones para su formación o bien a un cambio en el estado de oxidación del activador o a la participación de diferentes activadores (92). En el interior de todas las probetas, independientemente del porcentaje de O_2 medido a TA, se observa $MgAl_2O_4$ de color blanco (identificada en el capítulo 2, apartado 2.1.4.6.2.), si bien la cantidad observada disminuye con el incremento de O_2 a baja temperatura. Este resultado está de acuerdo con que en las probetas ensayadas en el capítulo 3, bajo condiciones mínimas de O_2 , la espinela blanca sea muy abundante (figura 3.6.b). En estas probetas no se formaba zona descarburizada ni espinelas roja y amarilla al igual que ocurre en las probetas ensayadas mecánicamente bajo condiciones de P_{O_2} mínimas a $T < 1200^\circ C$. Ni en la superficie, ni en el interior de las probetas ensayadas a 1450°C se observa Al_4C_3 , fase tampoco identificada en las probetas tratadas a 1450°C bajo las condiciones del capítulo 3.

Muchos autores han observado $MgAl_2O_4$ a la temperatura de 1450°C en la superficie y el interior de probetas de $MgO-C-Al$ tanto en atmósfera de aire (192) como en flujo de gases puros o mezclas de gases (Ar , N_2 , CO , CO_2) (29, 60-61, 92, 110, 112-113, 183). En ningún trabajo se indica el flujo de gas (l/h) utilizado ni las P_{O_2} que pueden existir en la atmósfera del horno por tanto, es difícil comparar los resultados. La observación de las

MgAl₂O₄ normalmente se realiza mediante difractogramas de Rayos X, solamente los trabajos de Moore y col. (183) y en particular la tesis de J.D. Smith (92) realizan observaciones mediante la técnica de CL.

J.D. Smith (92) realiza un estudio de la formación de distintas fases en probetas cilíndricas de MgO-C-Al de 2.5 cm de diámetro y 25 cm de altura tratadas en gradiente de temperatura en flujo de Ar. En estas probetas se crea un gradiente de temperaturas desde 1600°C en la cara caliente hasta 600°C en la cara fría y Smith estudia las fases formadas en las distintas zonas del material donde existe una variación considerable de temperatura. Este autor observa en las probetas, después del correspondiente tratamiento térmico, la formación de una zona descarburizada y la presencia de granos de MgAl₂O₄ de color rojo y verde. El único parámetro de control de los ensayos utilizados por J.D. Smith, es la temperatura a lo largo del horno y es con este parámetro con el que relaciona la formación de la capa descarburizada y la abundancia y localización de las distintas espinelas en las probetas. A partir de los resultados aquí expuestos, obtenidos en ensayos isotermos, queda claro que, tanto la extensión de la capa descarburizada como la distribución de las diferentes espinelas son función de las condiciones atmosféricas. Los resultados expuestos por J.D. Smith sobre la formación de zonas descarburizadas en los extremos calientes de las probetas indican que la P_{O₂} en la atmósfera del horno a T < 1200°C en sus ensayos es similar a o mayor que la P_{O₂} medida en los ensayos aquí realizados partiendo de los porcentajes de O₂ más altos a TA (6.9 y 15 % vol) (~ 1-3x10⁻² atm) y que las modificaciones microestructurales observadas por este autor no se deben al gradiente de temperaturas sino a las condiciones atmosféricas durante el calentamiento.

Dado que existe una relación clara entre la cantidad de oxígeno en el horno a T < 1200°C, la formación de capa descarburizada y la formación de espinelas roja y amarilla, estas espinelas se forman en las zonas de las probetas en las que la accesibilidad del oxígeno es mayor. Por ello, no parece probable que su formación tenga lugar vía reacciones de descomposición del Al₄C₃, fase que, como se dedujo en capítulos anteriores (apartado 3.5.2.), únicamente puede llegar a formarse en condiciones de P_{O₂} < 10⁻²⁵ atm. Por tanto la formación de las MgAl₂O₄ superficiales, tiene lugar de acuerdo a las reacciones entre el Al y la MgO (reacciones [1.15-1.19]). De acuerdo con los datos obtenidos en este

capítulo respecto a las presiones parciales de los gases de la atmósfera del horno y comparando con las deducciones del capítulo 3 (apartado 3.5.2.), la formación de las distintas MgAl_2O_4 , en cuanto al color que emiten pero no en cuanto a la composición porcentual en masa de los óxidos (capítulo 2, apartado 2.1.4.6.2.), tiene lugar de acuerdo con la reacciones [1.16 y 1.18], siendo más favorable para las presiones de CO y O_2 medidas en la atmósfera del horno, la reacción [1.18], como ya se dedujo en el capítulo 3 (apartado 3.5.2.).

El Al_4C_3 no se observa en el interior de ninguna de las probetas ensayadas a 1450°C , al igual que ocurría en las probetas cilíndricas tratadas a la misma temperatura en condiciones de bajo contenido de O_2 en el horno (capítulo 3). Como ya se dedujo (apartado 3.5.2.), a esta temperatura tiene lugar la reducción carbotermal de la magnesia (reacción [1.6]) generándose CO en todo el volumen de las probetas. Este gas reacciona con el Al_4C_3 , vía reacciones [1.9-1.14] formando la MgAl_2O_4 que aparece en el interior de las probetas. Así pues, la espinela blanca localizada en el interior de las probetas se forma vía alguna de las reacciones de descomposición del Al_4C_3 (reacciones [1.9-1.14]), formado a temperaturas intermedias, como se observó en el capítulo 3. De acuerdo con lo expuesto en el capítulo 3, la formación de esta MgAl_2O_4 interna tiene lugar a través de la reacción [1.10], como reacción directa sin formarse Al_2O_3 como paso intermedio, o través de la reacción [1.11] con la formación de la Al_2O_3 y posterior reacción con la MgO (reacción [1.13]). A partir de las micrografías (CL) realizadas al interior de las probetas, se observa una menor cantidad de MgAl_2O_4 blanca en las probetas ensayadas bajo condiciones de contenido en oxígeno a $T < 1200^\circ\text{C}$ más elevadas, lo que está de acuerdo con que en estas probetas se forme una menor cantidad de Al_4C_3 a $T < 1200^\circ\text{C}$. Este fenómeno puede explicarse en base al espesor de la zona descarburizada que se observa en las probetas ensayadas a 1450°C bajo distintas condiciones de O_2 a TA (figuras 5.5-5.7). Cuanto mayor es el espesor de la zona descarburizada mayor es la permeabilidad de la probeta a los gases y, consecuentemente, mayor es la accesibilidad del O_2 externo. Únicamente en la zona más interior de estas probetas existirán las condiciones de equilibrio locales que permiten la formación de Al_4C_3 .

5.5. VALORES DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD Y DEL MÓDULO DE ROTURA

En las figuras 5.12 y 5.13 se muestran las relaciones tensión (σ)-deformación (ϵ), obtenidas a la temperatura de 1450°C, de probetas de 100x20x20 mm³ (figura 5.12) y de probetas de 150x25x25 mm³ (figura 5.13) para las 3 condiciones de O₂ utilizadas. En dichas gráficas se observa que todas las relaciones σ - ϵ son lineales para la velocidad de carga utilizada.

En la tabla 5.III se muestran los valores del MDR y de E obtenidos para cada tamaño de probeta y condición de O₂ a TA empleados. Para probetas de 150x25x25 mm³, las diferencias entre los valores del MDR están dentro de la variabilidad observada para este parámetro (apartado 4.3., conclusión C-4.3.) sin embargo, los valores de E disminuyen a medida que el porcentaje de O₂ a TA aumenta (tabla 5.III). Para probetas de 100x20x20 mm³ se observa una diferencia significativa en los valores del MDR de probetas ensayadas bajo condiciones atmosféricas distintas, mientras que los valores de E disminuyen a medida que el porcentaje de O₂ a TA aumenta, al igual que los de las probetas de 150x25x25 mm³. Tanto los valores del MDR como los de E son menores para las probetas de 100x20x20 mm³ que para las probetas de 150x25x25 mm³ (tabla 5.III).

M.C. Franken (193) propuso un coeficiente de corrección (R) de los valores del MDR en función del espesor de la zona descarburizada que tiene en cuenta la menor sección que presentan las probetas con una zona descarburizada de tamaño, a, frente a la carga aplicada. este factor viene dado por:

$$R = \frac{\sigma}{\sigma_1} = \frac{(b - 2a) \cdot (h - 2a)^2}{(b^2 \cdot h^2)} \quad [5.1]$$

donde b y h son la anchura y la altura de la probeta.

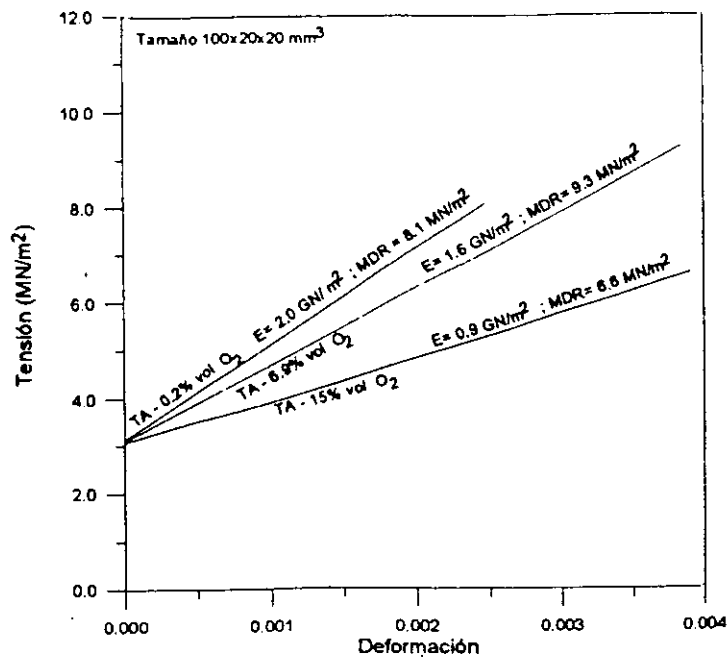


Figura 5.12. Relaciones tensión (σ)-deformación (ϵ) de probetas de 100x20x20 mm³ del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) ensayadas a 1450°C a la velocidad de 800 N/min para las tres condiciones de O₂ a TA

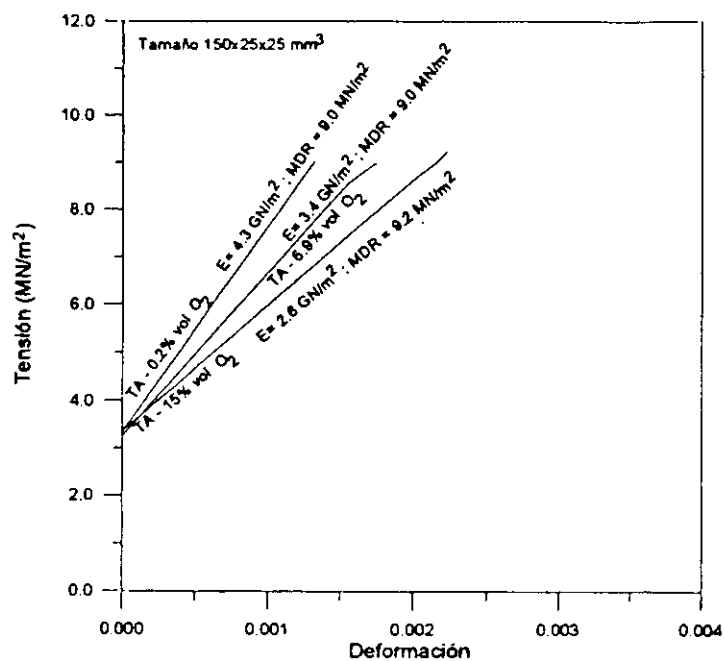


Figura 5.13. Relaciones tensión (σ)-deformación (ϵ) de probetas de 150x25x25 mm³ del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) ensayadas a 1450°C a la velocidad de 750 N/min para las tres condiciones de O₂ a TA

Tabla 5.III. Valores del MDR y de E a 1450°C para cada tamaño de probeta y condición de O₂ a TA. Valores corregidos del MDR en función del espesor de la zona descarburizada, a, de cada probeta

Tamaños (mm ³)	Valores de O ₂ a TA (% vol)	MDR (MN/m ²)	MDR corregidos* (MN/m ²)	E (GN/m ²)
100x20x20	15	5.9 ± 0.9	9 ± 1	0.8 ± 0.2
	6.9	9.7 ± 0.8	12 ± 1	1.5 ± 0.3
	0.2	7.8 ± 0.9	7.8 ± 0.9	2.2 ± 0.2
150x25x25	15	9.7 ± 0.9	13 ± 1	2.5 ± 0.3
	6.9	9.2 ± 0.7	10.1 ± 0.8	3.5 ± 0.4
	0.2	9 ± 1	9 ± 1	4.2 ± 0.5

Este coeficiente de corrección fue propuesto por Franken (193) para poder comparar los resultados del MDR obtenidos en ensayos de flexión en tres puntos realizados bajo atmósfera neutra o reductora con los ensayos realizados en atmósfera oxidante. De acuerdo con este autor, utilizando esta corrección sería posible relacionar los valores del MDR de un material obtenidos bajo condiciones atmosféricas diferentes. Sin embargo, esta hipótesis sería válida únicamente en el caso de que la única modificación microestructural que sufrieran las probetas debido a la presencia de O₂ en la atmósfera de ensayo fuera la formación de una zona descarburizada más o menos extensa. Los resultados aquí obtenidos muestran que esto no es cierto y que se produce una total redistribución de la cantidad, naturaleza y localización de las nuevas fases formadas en las probetas durante los tratamientos térmicos en función de la atmósfera de ensayo. De hecho, los valores del MDR corregidos utilizando el factor de corrección de Franken (tabla 5.III) son muy dispares tanto para probetas de 150x25x25 mm³ como para probetas de 100x20x20 mm³.

* Corrección realizada según el coeficiente propuesto por Franken, en función del espesor de la zona descarburizada, a.

5.6. RELACIONES MICROESTRUCTURA-MÓDULO DE ELASTICIDAD Y MÓDULO DE ROTURA

Los valores de E son mayores para las probetas de tamaño mayor para todas las condiciones de O_2 utilizadas (tabla 5.III). A su vez los valores de E disminuyen con el incremento del porcentaje de O_2 a TA para ambos tamaños de probeta. La diferencia observada en los valores de E está directamente relacionado con la microestructura que presentan las probetas ensayadas.

Los valores más elevados de E se obtienen para las probetas ensayadas partiendo del 0.2% vol de O_2 a TA, que no presentan zona descarburizada (figura 5.7) y contienen mayor cantidad de $MgAl_2O_4$ interna (figura 5.10). El que no exista zona descarburizada produce, como se discutió en el apartado 5.4., que la probetas sean menos permeables al O_2 externo por lo que los procesos de oxidación y, con ello, el aumento de la porosidad serán menores. La espinela densa de magnesio y aluminio es una fase de alto Módulo de elasticidad (238 GN/m^2) pero, el aspecto esponjoso de la espinela blanca formada en el interior de estas probetas (figura 5.11) no permite deducir que el Módulo de elasticidad del material se vea incrementado por la presencia de una fase de alto E (ecuaciones [1.21] y [1.22]).

En las probetas de ambos tamaños tratadas térmicamente bajo las condiciones atmosféricas más oxidantes se observa una zona descarburizada (figuras 5.5-5.6) cuyo tamaño aumenta con el incremento del porcentaje de O_2 (tabla 5.II) y la cantidad de $MgAl_2O_4$ observada en el interior disminuye con dicho incremento. El papel jugado por la espinela interna es el mismo que en el caso de las probetas ensayadas bajo las condiciones atmosféricas menos oxidantes por lo que, una menor cantidad producirá un menor reforzamiento del material. El efecto de la zona descarburizada en estas probetas es doble ya que, a su papel como zona de alta permeabilidad hay que añadir su efecto de baja resistencia a las tensiones. Las probetas que presentan zona descarburizada no son continuas, están formadas por una capa de bajo E , constituida por la zona descarburizada, de alta porosidad, y una zona interna, constituida por el material no degradado. La respuesta conjunta de estas dos zonas a la tensión aplicada origina los bajos valores de E obtenidos

(tabla 5.III). En este sentido es interesante resaltar cómo las probetas de menor tamaño, en las que la relación zona descarburizada-tamaño de probeta es mayor, son las más sensibles a este efecto, llegando a presentar valores de E tan bajos como $0.8 \pm 0.2 \text{ GN/m}^2$ (tabla 5.III).

Los valores del Módulo de rotura no siguen la misma tendencia que los del Módulo de elasticidad (tabla 5.III). Para las probetas de $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$, los valores del MDR obtenidos en las distintas condiciones experimentales son iguales. Por el contrario, para las probetas de $100 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ ensayadas en las condiciones más oxidantes (15 % vol O_2 a TA) presentan valores del MDR muy inferiores al resto de los valores obtenidos.

Como se discutió en el apartado 1.4.1.1, el Módulo de elasticidad es una propiedad volumétrica cuyo valor no está directamente afectado por la presencia o no de defectos en la superficie de las probetas. Por el contrario, el Módulo de rotura, si bien caracteriza también el interior de las probetas, está fuertemente afectado por el estado de la superficie de las mismas.

Existen dos tipos de características microestructurales a considerar cuyo efecto en los valores del MDR es contrario. En las micrografías obtenidas por MOLR (figuras 5.5-5.6), se observa una zona descarburizada, cuyo espesor aumenta con el incremento del porcentaje en volumen de O_2 a TA (tabla 5.II) y que puede actuar como zona de defectos responsables de una disminución de los valores del MDR. Sin embargo, al observar las micrografías obtenidas por CL (figuras 5.8-5.9), se aprecia la formación de MgAl_2O_4 en la superficie de las probetas a lo largo de toda la zona descarburizada, esta fase producirá la cicatrización de los defectos originados por la descarburización del grafito. El que los valores del MDR obtenidos sean menores o mayores vendrá determinado por la combinación de los efectos de la zona descarburizada y la espinela formada, combinación que puede variar grandemente en función del material ensayado y las condiciones de medida. Las probetas de menor tamaño son más sensibles a estos procesos debido a la menor relación existente entre el tamaño de la zona superficial que sufre las variaciones microestructurales y el tamaño de las probetas.

La capa densa de MgO observada en las probetas ensayadas a 1450°C también juega un papel reforzante como la espinela superficial y por ello, los valores del MDR no siguen la misma tendencia que los valores de E para ninguno de los dos tamaños de probeta utilizados. Este parámetro no es sensible a la degradación interna de las probetas debido al efecto de las fases formadas en la superficie de las probetas el cual será analizado en detalle en el capítulo 8.

5.7. CONCLUSIONES

Se ha estudiado el efecto de las variables experimentales, contenido de O₂ en el gas del horno a temperatura ambiente y tamaño de probeta-distancia interapoyos en el comportamiento mecánico a alta temperatura de un material refractario conformado de MgO-C-Al, determinados a 1450°C bajo flujo de gas de 100 l/h durante el calentamiento y de 50 l/h a 1450°C.

C-5.1. Evolución de la atmósfera del horno

C-5.1.1. Durante los tratamientos térmicos sin probetas la cantidad de oxígeno en el horno disminuye desde un valor inicial entre 15-0.2% vol hasta aproximadamente 10⁻¹-10⁻² atm debido al flujo de Argón. Durante los tratamientos térmicos con probetas tienen lugar reacciones en las cuales actúan como reactivos los componentes del material de MgO-C-Al y el oxígeno presente en el gas del horno disminuyendo aún más la concentración de oxígeno hasta P_{O₂} ~ 10⁻³ atm.

C-5.1.2. La cantidad de oxígeno, el volumen de material y el tamaño de las probetas determina las condiciones a elevada temperatura, observándose que el efecto de la cantidad inicial de oxígeno y el tamaño de probeta es más acusado para temperatura inferiores a 1200°C. Mayores contenidos de O₂ a temperatura ambiente y menor tamaño de probeta implican mayor cantidad de O₂ a T ≤ 1200°C. A partir de 1200°C las condiciones atmosféricas se igualan, para los dos tamaños de probetas y las distintas cantidades de O₂ a

temperatura ambiente estudiadas, deduciéndose que la mayor parte de las transformaciones debidas a las reacciones de los constituyentes del material con el oxígeno tienen lugar a $T < 1200^{\circ}\text{C}$.

C-5.2. Microestructura y fases formadas

C-5.2.1. Durante los tratamientos térmicos las probetas del material de MgO-C-Al sufren las siguientes modificaciones:

- i) Formación de una zona descarburizada en la superficie.
- ii) Formación de espinela a $T < 1200^{\circ}\text{C}$ por reacción directa entre la MgO y el Al en la zona descarburizada que emite catodoluminiscencia roja y amarilla y en la zona interior más cercana a la zona descarburizada espinela que emite catodoluminiscencia verde.
- iii) Formación de partículas aisladas de MgO en la región interior contigua a la zona descarburizada. En las condiciones en que la zona descarburizada no llega a formarse, se observa una capa densa de MgO que se origina por la reoxidación del Mg (g) que se produce en la reducción carbotermal de la MgO.
- iv) Formación de espinela que emite catodoluminiscencia blanca en el interior. Esta espinela se forma a $T \geq 1200^{\circ}\text{C}$ por descomposición del Al_4C_3 .

C-5.2.2. Las modificaciones microestructurales y de fases sufridas por las probetas dependen de la cantidad de O_2 existente en la atmósfera del horno a $T < 1200^{\circ}\text{C}$ durante los tratamientos térmicos.

C-5.2.3. La extensión de la zona descarburizada y la cantidad de espinela que emite catodoluminiscencia roja y amarilla disminuyen al disminuir el contenido de O_2 en el horno. Si la concentración inicial de oxígeno es suficientemente pequeña ($P_{\text{O}_2} \leq 2 \times 10^{-3} \text{ atm}$ a $T < 1200^{\circ}\text{C}$) no se forma la zona descarburizada en la superficie de las probetas, ni se observa espinela que emita CL roja o amarilla.

C-5.2.4. La proporción de espinela que emite catodoluminiscencia verde aumenta al disminuir el contenido de O_2 atmosférico.

C-5.2.5. La proporción de MgO , procedente de la reoxidación del Mg (g) a alta temperatura originado en la reducción carbótermal, aumenta al disminuir el contenido de O_2 atmosférico a $T < 1200^\circ C$. La MgO precipita como capa densa para $P_{O_2} \leq 2 \times 10^{-3}$ atm y, como partículas aisladas para contenidos mayores de O_2 en el gas atmosférico.

C-5.2.6. La proporción de espinela que emite CL blanca aumenta al disminuir el contenido de O_2 atmosférico a $T < 1200^\circ C$, aunque la fase se forma a $T \geq 1200^\circ C$ por descomposición del Al_4C_3 formado a baja temperatura.

C-5.3. Módulo de elasticidad

C-5.3.1. Los valores del Módulo de elasticidad del material de $MgO-C-Al$, obtenidos a $1450^\circ C$, dependen de la cantidad de O_2 existente en la atmósfera del horno a $T < 1200^\circ C$ durante los tratamientos debido a las modificaciones microestructurales sufridas por este material.

C-5.3.2. Los valores del Módulo de elasticidad disminuyen con la cantidad de O_2 a $T < 1200^\circ C$ debido a que la zona descarburizada actúa como zona de baja rigidez y como zona de alta permeabilidad para los gases atmosféricos y los gases producto de las reacciones internas, acelerando la degradación del material.

C-5.4. Módulo de rotura

C-5.4.1. No existe ninguna correlación entre los valores del Módulo de rotura del material de $MgO-C-Al$ y la cantidad de O_2 existente en la atmósfera del horno a $T < 1200^\circ C$ durante los distintos tratamientos.

C-5.4.2. Los valores del Módulo de rotura de probetas de tamaño 100x20x20 mm³ muestran variaciones no sistemáticas con la cantidad de O₂. Sin embargo, los valores del Módulo de rotura de probetas de tamaño 150x25x25 mm³ no varían al variar la cantidad de O₂.

C-5.4.3. El Módulo de rotura no es sensible a la degradación mecánica interna del material de MgO-C-Al ya que es mucho más acusado el efecto de las fases formadas en la superficie. El efecto combinado de la zona descarburizada (debilitando al material) y las nuevas fases formadas (reforzando al material) en la superficie domina sobre las características microestructurales internas de las probetas.

5.8. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE MEDIDA

De acuerdo con los resultados mostrados en este capítulo, se han fijado una serie de variables para la caracterización mecánica a alta temperatura de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al, que se suman a las variables ya fijadas en capítulos anteriores (apartados 3.8. y 4.4.). Las variables que se han fijado en este capítulo son el tamaño de las probetas, la distancia interapoyos y el contenido de O₂ a temperatura ambiente.

Se ha fijado el tamaño de probetas de 150x25x25 mm³ y, como consecuencia la distancia interapoyos de 125 mm, porque las probetas de este tamaño sufren una degradación menor y a su vez más controlable que las probetas de 100x20x20 mm³. El contenido de O₂ a TA fijado ha sido del 0.2% vol. ya que como se ha mencionado anteriormente las probetas se degradan menos y a su vez esta degradación es más controlable. Bajo estas condiciones de O₂ se forma una capa densa continua de MgO, cuyo efecto sobre los valores del MDR será estudiado en capítulos posteriores.

CAPÍTULO 6

MECANISMOS DE FRACTURA EN REFRACTARIOS DE MAGNESIA-GRAFITO

En capítulos anteriores se ha observado que los materiales de MgO-C y MgO-C-Al presentan comportamiento mecánico lineal incluso a temperaturas elevadas (1450°C), cuando son sometidos a carga a velocidades relativamente altas. En particular, se ha comprobado este hecho utilizando probetas de 150x25x25 y 100x20x20 mm³, distancias interapoyos de 125 y 60 mm y las velocidades de carga de 750 y 800 N/min; calculadas para estas dimensiones a partir de la velocidad de aplicación de tensión de las normas vigentes para la determinación del Módulo de rotura de materiales refractarios densos (apartado 4.1.3.3.).

Asimismo, se ha observado en ensayos realizados bajo condiciones atmosféricas de bajo contenido en O₂ (0.2% vol a TA; $P_{O_2} \leq 2 \times 10^{-3}$ atm a $T < 1200^\circ\text{C}$), la formación de una capa densa de MgO en la superficie de las probetas cuya presencia podría afectar a los valores del MDR determinados a 1450°C.

En este capítulo se estudia la influencia de la velocidad de carga en el comportamiento mecánico de materiales refractarios conformados de magnesia-grafito y el efecto sobre los valores del Módulo de rotura de la capa densa de MgO con objeto de dilucidar los procesos que tienen lugar durante la fractura de estos materiales.

6.1. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CARGA

6.1.1. Descripción de los ensayos

Se ha estudiado el comportamiento mecánico de materiales de MgO-C (A-84-A-16-0 y E-85-E-15-0) y MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) cuya caracterización analítica y microestructural se describió en el capítulo 2.

Todos los ensayos se han realizado utilizando las condiciones generales (orientación de las probetas, velocidad de calentamiento, tipo y flujo de gas, tamaño de probetas y

distancia interapoyos, cantidad de O_2 a TA, tiempo de estancia a la temperatura de tratamiento y velocidad de carga) seleccionadas a lo largo de esta tesis (apartados 3.8., 4.4. y 5.8.).

Se ha analizado el comportamiento de los materiales de MgO-C y de MgO-C-Al a la temperatura de 1450°C para determinar si las fases líquidas formadas debido a la presencia de impurezas (apartado 2.1.4.6.2.) eran responsables de la ocurrencia de fenómenos plásticos durante la fractura de estos materiales.

Asimismo, se ha analizado el comportamiento del material de MgO-C-Al a las otras temperaturas de interés, 1000 y 1200°C, con objeto de determinar el efecto de los cambios microestructurales que sufren los materiales con Al (apartado 1.3.3.) en el comportamiento mecánico a alta temperatura.

Se han comparado ensayos realizados utilizando velocidades de desplazamiento del brazo de carga constantes de 250 y 25 $\mu\text{m}/\text{min}$ con los ensayos realizados utilizando la velocidad constante de carga de 750 N/min.

Una vez ensayadas las probetas se han realizado estudios microestructurales mediante microscopía óptica de luz reflejada (MOLR), técnica descrita en el capítulo 2 (apartado 2.1.4.).

6.1.2. Resultados

Dado que el objetivo de este estudio fue determinar el margen de comportamiento lineal de los materiales, no está asegurada la aplicabilidad de las relaciones entre carga-flecha y tensión-deformación existentes en los materiales elásticos (apartado 1.4.2.). Por ello, se muestran relaciones carga-flecha, la flecha está corregida de acuerdo con lo descrito en el apartado 4.1.3.3. Dado que las dimensiones de todas las probetas ensayadas eran iguales, se pueden utilizar los valores de la carga y la flecha como parámetros comparativos.

En las figuras 6.1-6.3 se muestran relaciones características carga-flecha, obtenidas para probetas del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) en los ensayos realizados utilizando la velocidad de desplazamiento del brazo de carga de $25 \mu\text{m}/\text{min}$, a las tres temperaturas de ensayo. Para las tres temperaturas, las relaciones carga-flecha son no lineales. Existe una gran variedad en cuanto a la forma que presentan las curvas y los valores de la carga máxima que soportan las probetas antes de que una mayor deformación vaya acompañada de una disminución de la carga, variando entre 600-700 N para los ensayos realizados a 1000°C y entre 600-850 N para los ensayos realizados a 1200 y 1450°C . Una vez alcanzada esta carga máxima, tiene lugar la fractura controlada de las probetas.

En la figura 6.4 se muestran relaciones características carga-flecha de probetas de los materiales sin aluminio ensayadas a 1450°C utilizando la velocidad de desplazamiento del brazo de carga de $25 \mu\text{m}/\text{min}$. Los valores de carga máxima obtenidos están comprendidos entre 400 N y 450 N en los ensayos realizados con probetas de los materiales A-84-A-16-0 y E-85-E-15-0 respectivamente. Estos materiales muestran un comportamiento no lineal a 1450°C , al igual que el material de MgO-C-Al.

En la figura 6.5 se muestran relaciones características carga-flecha obtenidas utilizando una velocidad de desplazamiento del brazo de carga de $250 \mu\text{m}/\text{min}$ a las tres temperaturas de interés para el material de MgO-C-Al. Todas las relaciones obtenidas son lineales hasta la carga de fractura. Estas cargas máximas son superiores a las soportadas por las probetas ensayadas utilizando la velocidad de $25 \mu\text{m}/\text{min}$ (figuras 6.1-6.3).

No existen trabajos en la bibliografía que estudien la influencia de la velocidad de carga sobre el comportamiento mecánico de refractarios de magnesia-grafito. Para el análisis de los resultados aquí mostrados, se puede buscar un paralelismo con otro tipo de materiales refractarios, en particular, con los hormigones, materiales multifásicos de microestructuras complejas.

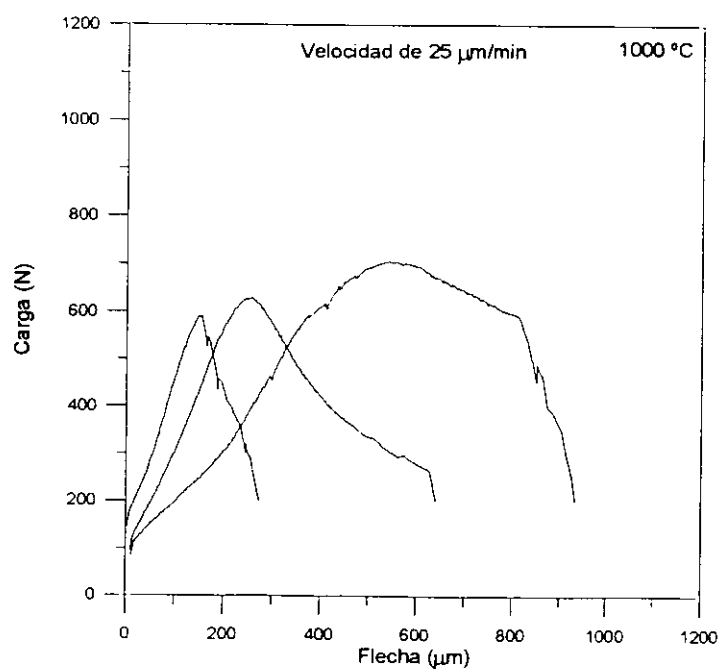


Figura 6.1 Relaciones carga-flecha de los ensayos realizados a probetas del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) utilizando la velocidad de desplazamiento del brazo de carga de 25 $\mu\text{m}/\text{min}$ a la temperatura de 1000 °C

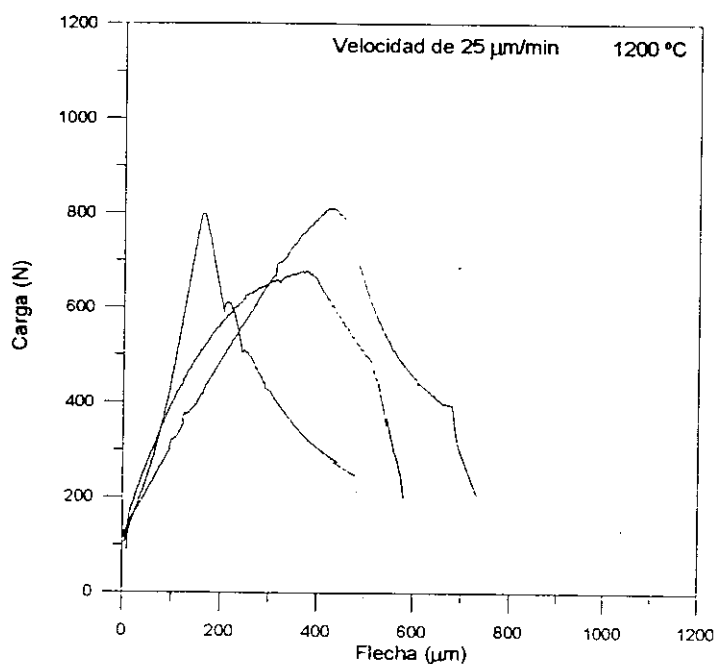


Figura 6.2 Relaciones carga-flecha de los ensayos realizados a probetas del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) utilizando la velocidad de desplazamiento del brazo de carga de 25 $\mu\text{m}/\text{min}$ a la temperatura de 1200 °C

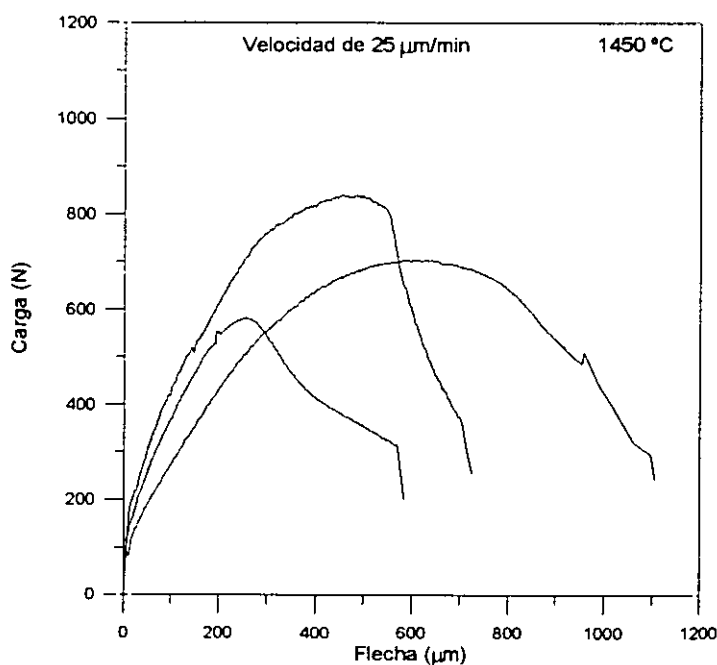


Figura 6.3 Relaciones carga-flecha de los ensayos realizados a probetas del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) utilizando la velocidad de desplazamiento del brazo de carga de 25 $\mu\text{m}/\text{min}$ a la temperatura de 1450°C

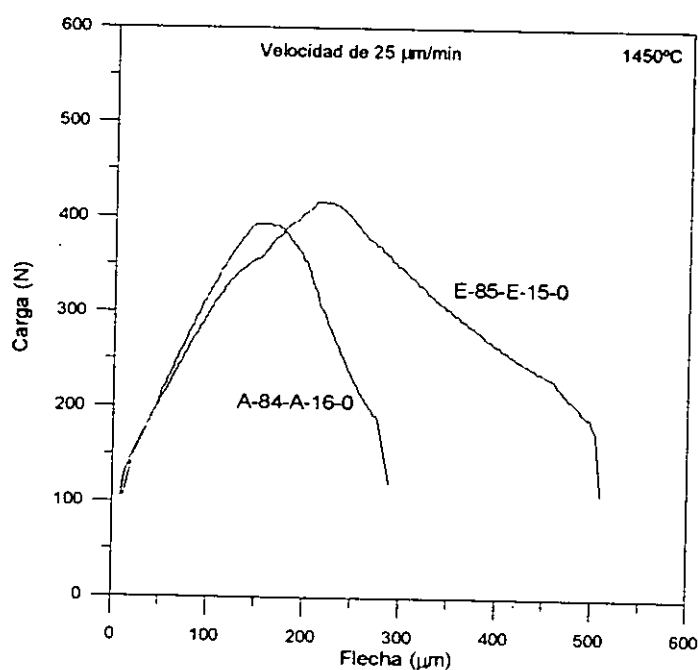


Figura 6.4 Relaciones carga-flecha de los ensayos realizados a probetas de los materiales de MgO-C (A-84-A-16-0 y E-85-E-15-0) utilizando la velocidad de desplazamiento del brazo de carga de 25 $\mu\text{m}/\text{min}$ a la temperatura de 1450°C

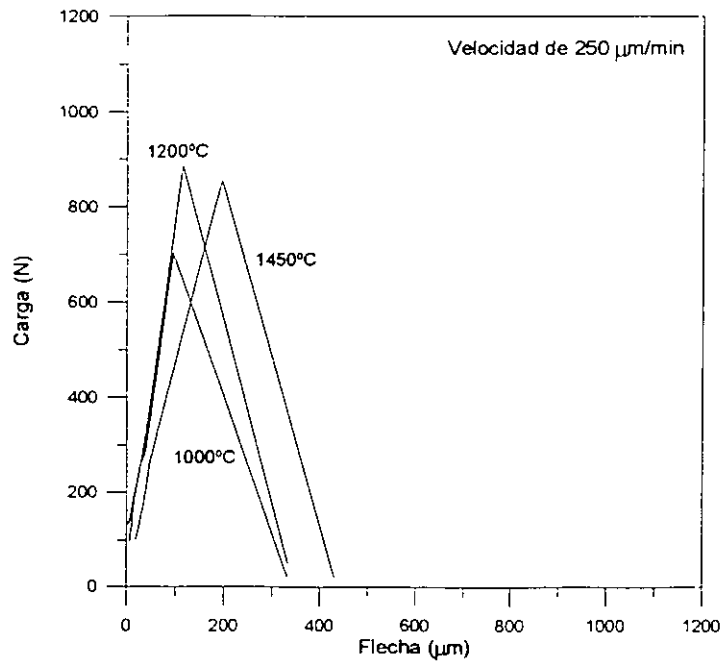


Figura 6.5 Relaciones carga-flecha de los ensayos realizados a probetas del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) utilizando la velocidad de desplazamiento del brazo de carga de 250 $\mu\text{m}/\text{min}$ a las tres temperaturas de ensayo

Mindess y Nadeau (194) han estudiado la influencia de la velocidad de desplazamiento del brazo de carga sobre la resistencia a la fractura de hormigones a temperatura ambiente. Estos autores observaron que un incremento en la velocidad de desplazamiento del brazo de carga da lugar a mayores valores de dicho parámetro. Este fenómeno se debe a que en los hormigones ensayados a temperatura ambiente utilizando velocidades de desplazamiento del brazo de carga lentas se produce un fenómeno de crecimiento subcrítico de grietas a través de las interfases débiles que unen a los agregados (130).

Este fenómeno de crecimiento subcrítico de grietas también ha sido observado en materiales refractarios de alta alúmina (195) y en materiales cerámicos densos de mullita (196) ensayados a temperatura ambiente. También en estos materiales se observa una disminución de las cargas máximas soportadas por las probetas previo a la fractura al disminuir la velocidad de carga empleada.

Este tipo de dependencia de la carga máxima con la velocidad de carga debido a un debilitamiento del material por crecimiento subcrítico de grietas a través de fases débiles es opuesto al observado en materiales cerámicos con fases vítreas de alta viscosidad ensayadas a alta temperatura. Por ejemplo, en materiales mullíticos con bajo contenido en álkalis (196), las cargas máximas soportadas por las probetas previo a la fractura aumentan al disminuir la velocidad de carga debido a la absorción de energía que conlleva la deformación plástica de las fases vítreas durante la carga.

El aspecto de las probetas de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al ensayadas en este estudio utilizando velocidades de desplazamiento del brazo de carga de 250 y/o 25 $\mu\text{m}/\text{min}$, era como el mostrado en la figura 6.6. En esta micrografía se observa cómo las grietas se propagan bordeando los granos de MgO y la grieta principal se ramifica. Además, como ha sido mencionado existe una gran variabilidad de las cargas soportadas por las probetas ensayadas utilizando la velocidad de desplazamiento del brazo de carga de 25 $\mu\text{m}/\text{min}$. Estos tres datos indican que, en los materiales de magnesita y grafito ensayados utilizando velocidades de carga bajas tienen lugar fenómenos de crecimiento subcrítico de la grieta, como ocurre en los hormigones (130), los refractarios de alta alúmina (195) y los materiales densos de mullita (196) ensayados a temperatura ambiente. Asimismo indican que, durante la fractura, no dominan los procesos de deformación plástica por flujo viscoso.

El crecimiento subcrítico de grietas, en general, y el que tiene lugar en los materiales de MgO-C y MgO-C-Al, en particular, se produce a través de interfases débiles. La matriz de estos materiales constituye la fase débil como se observa en la figura 6.6, donde la grieta avanza a través de la matriz bordeando los granos gruesos de MgO y las láminas de grafito.

En los ensayos realizados a la velocidad de desplazamiento de 25 $\mu\text{m}/\text{min}$ se observa fractura controlada a partir del valor de la carga máxima en todos los casos, para las tres temperaturas de ensayo en probetas del material (B-85-B-15-2.5) y a la temperatura de 1450°C en las probetas de los materiales A-84-A-16-0 y E-85-E-15-0.

Existen diferentes mecanismos que pueden ser responsables de este tipo de comportamiento y que pueden tener lugar en los materiales cerámicos (197). El aspecto que

presenta la fractura de estos materiales (figura 6.6) parece indicar que, durante la fractura tiene lugar un proceso de interacción de largo alcance denominado mecanismo de anclado de la estela de la grieta. Este mecanismo consiste en la unión de los labios de la grieta por partículas del material que hacen de puentes entre las dos superficies (197). Estos puentes al ser sometidos a carga actúan restringiendo la apertura de la grieta y, por tanto, crean unas fuerzas cohesivas de cierre, dando lugar a la fractura controlada observada en las curvas de las figuras 6.1-6.4. En la micrografía de la figura 6.6 se observa cómo los granos gruesos de MgO quedan formando puentes en la estela de la grieta, impidiendo la separación de las dos partes de la probeta fracturada.

Resumiendo, durante la fractura de los materiales de magnesia y grafito pueden tener lugar fenómenos de crecimiento subcrítico y ramificación de la grieta principal a través de las interfases débiles constituidas por la matriz. Los granos de MgO rodeados por las grietas actúan como puentes de unión dando lugar a la fractura controlada del material.

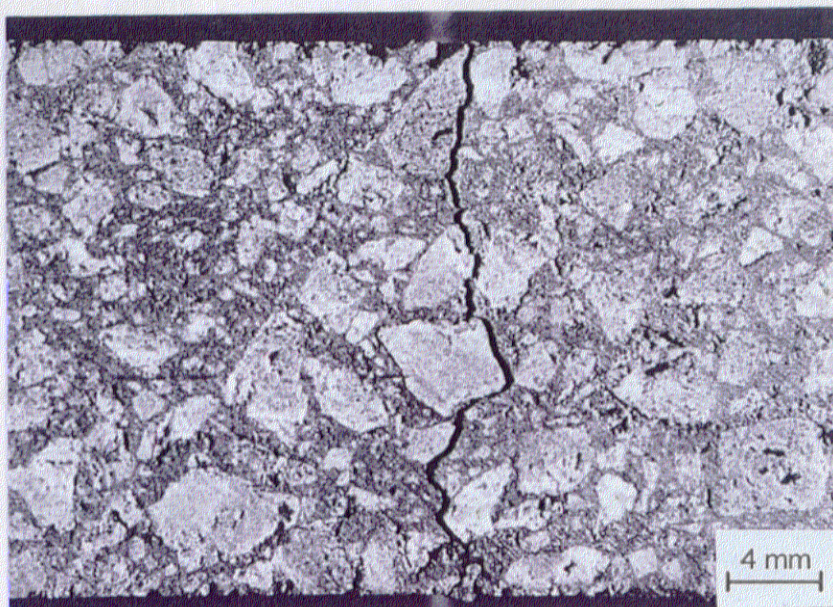


Figura 6.6. Micrografía (MOLR) característica del aspecto de la fractura de las probetas de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al ensayadas en este estudio. Micrografía realizada a una probeta del material de MgO-C-Al ensayada a la velocidad de desplazamiento del brazo de carga de $25 \mu\text{m}/\text{min}$ y a la temperatura de 1000°C

En las figuras 6.7-6.8 se muestran las relaciones características tensión-deformación, obtenidas para los ensayos realizados sobre probetas del material B-85-B-15-2.5 a las tres temperaturas a la velocidad de desplazamiento del brazo de carga de $250 \mu\text{m}/\text{min}$ (figura 6.7) y a la velocidad de carga de $750 \text{N}/\text{min}$ (figura 6.8); en la tabla 6.1 se muestran los valores del MDR y de E obtenidos. En esta tabla se observa que los valores del MDR y de E son iguales para la misma temperatura de tratamiento en ensayos realizados a velocidad de carga de $750 \text{N}/\text{min}$ y a velocidad de desplazamiento del brazo de carga de $250 \mu\text{m}/\text{min}$. A su vez se observa que, para la misma velocidad de carga o desplazamiento del brazo de carga, los valores del MDR permanecen constantes con el incremento de la temperatura, mientras que los valores de E permanecen constantes en el rango de temperaturas $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$, disminuyendo bruscamente en los ensayos realizados a 1450°C .

Tabla 6.1 Valores del MDR y de E en función de la velocidad de carga (N/min) o la velocidad de desplazamiento del brazo de carga ($\mu\text{m}/\text{min}$). Material B-85-B-15-2.5 ensayado a las temperaturas indicadas

Velocidad de carga o desplazamiento del brazo de carga	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	MDR (MN/m^2)	E (GN/m^2)
250 $\mu\text{m}/\text{min}$	1000	8 ± 1	9 ± 1
	1200	10 ± 1	9 ± 1
	1450	10 ± 2	4.5 ± 0.4
750 N/min	1000	9 ± 1	10 ± 1
	1200	10 ± 1	9 ± 2
	1450	10 ± 1	4.4 ± 0.9

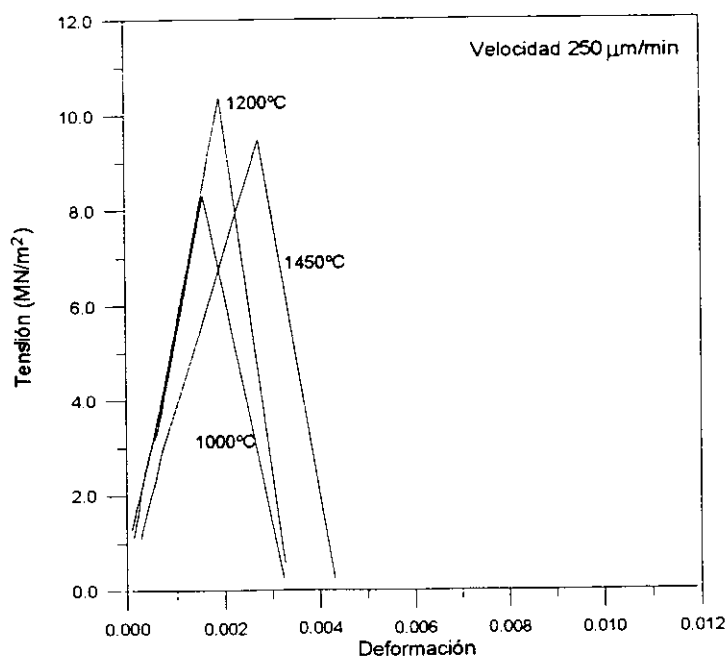


Figura 6.7 Relaciones tensión-deformación de los ensayos realizados a probetas del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) utilizando la velocidad de desplazamiento del brazo de carga de 250 µm/min a las tres temperaturas de ensayo

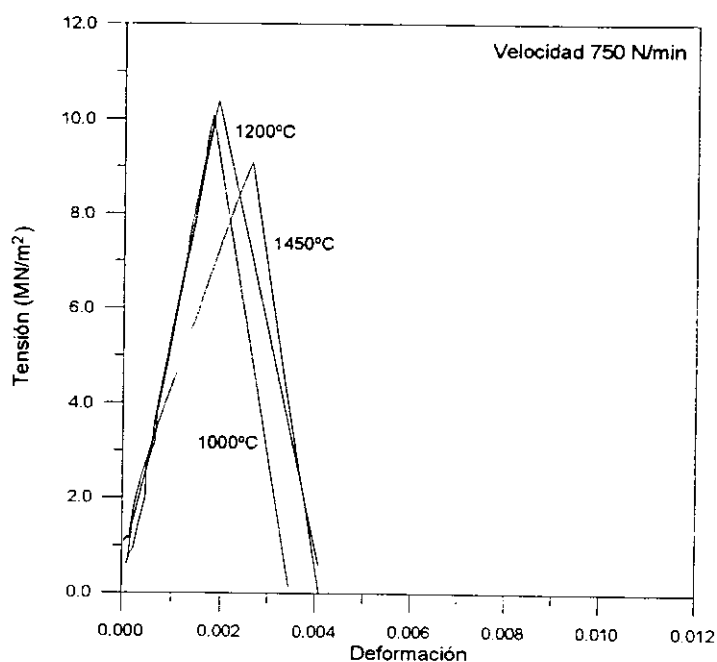


Figura 6.8 Relaciones tensión-deformación de los ensayos realizados a probetas del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) utilizando la velocidad de carga de 750 N/min a las tres temperaturas de ensayo

6.2. ESTIMACIÓN DEL EFECTO DE LA CAPA Densa DE MgO EN LOS VALORES DEL MÓDULO DE ROTURA

Como se ha visto en el apartado anterior (tabla 6.1), los valores del MDR de los materiales de MgO-C-Al no varían al variar la temperatura de ensayo entre 1000 y 1450°C. Asimismo se ha visto que los valores de E no varían en el rango de temperaturas 1000-1200°C, pero dichos valores disminuyen a la temperatura de 1450°C.

En el margen de comportamiento lineal, existe la siguiente relación entre la resistencia a la fractura (MDR, apartado 1.4.2.) y el Módulo de elasticidad (130):

$$\sigma_F \sim \frac{\sqrt{E' \gamma_F}}{c^{\frac{1}{2}}} \quad [6.1]$$

donde γ_F es la energía de fractura del material y c es el tamaño de defecto crítico.

La no correlación observada entre los valores del MDR y de E puede ser debida a que la energía de fractura (γ_F) de estos materiales aumente al aumentar la temperatura de ensayo, o a que se produzca un fenómeno de cicatrización de los defectos críticos. La capa densa de MgO observada en las probetas ensayadas bajo condiciones de O₂ a TA bajas (0.2% vol a TA; P_{O2} ≤ 2x10⁻³ atm a T < 1200°C) (apartado 5.7., conclusión C-5.2.5.) podría ser responsable de este fenómeno de cicatrización.

El problema que presenta la determinación de la energía de fractura de estos materiales a alta temperatura radica en que, cualquier grieta introducida en la probeta a temperatura ambiente va a sufrir modificaciones durante los tratamientos térmicos debido al conjunto de reacciones que tienen lugar en estos materiales descritas en los apartados 1.3.2. y 1.3.3. Se ha utilizado un método indirecto para determinar cuál de los parámetros arriba mencionados, incremento γ_F o cicatrización debida a la capa densa de MgO, tiene lugar.

6.2.1. Descripción de los ensayos

Se ha visto que en capítulos anteriores (capítulo 3) que en probetas de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al tratados a 1450°C bajo condiciones de $P_{O_2} \leq 10^{-6}$ atm y tratados en un horno eléctrico con un tubo de alúmina no tenía lugar la formación de la capa densa de MgO sobre la superficie de las probetas.

Si la capa densa de MgO tiene el efecto de cicatrizar las grietas superficiales de las probetas de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al, este efecto debe observarse también a temperatura ambiente. Por ello, se ha comparado el comportamiento de los valores del MDR y de E de probetas que presentaban capa densa y de probetas que no presentaban dicha capa densa.

Para este estudio se han empleado tres materiales distintos, uno de MgO-C (E-85-E-15-0) y dos de MgO-C-Al con distinto contenido en Al (B-85-B-15-2.5 y E-93-E-7-5).

Se ha determinado el MDR y E a temperatura ambiente de probetas tratadas a 1200 y 1450°C. El tiempo de estancia a la temperatura de tratamiento varió entre 20 y 80 min. Todos los tratamientos se llevaron a cabo bajo un flujo de gas Ar (apartado 4.1.1.).

Dos series de tratamientos térmicos se realizaron en el equipo descrito en el capítulo 4. Las condiciones generales del ensayo (velocidad de calentamiento, flujo de gas y la cantidad de O_2 a TA) son las descritas en el apartado 5.8.

La otra serie de tratamientos (solamente para el material B-85-B-15-2.5) se llevó a cabo en el horno eléctrico muflado con un tubo de Al_2O_3 y los tratamientos se realizaron en las mismas condiciones que las descritas en el capítulo 3 (apartado 3.2.).

Los ensayos mecánicos se realizaron utilizando la distancia interapoyos correspondiente de 125 mm en la máquina descrita en el capítulo 4. Los valores del Módulo de rotura (MDR) y del Módulo de elasticidad (E) se han obtenido de la misma forma que se

describió en el capítulo 5 (apartado 5.1.). La velocidad de carga utilizada fue de 750 N/min (apartado 4.1.3.3.). El ensayo mecánico de una de las series de tratamientos térmicos efectuados en la máquina, se realizó a la temperatura de tratamiento indicada (1200 y 1450°C), mientras que en la otra serie, el ensayo mecánico se realizó a temperatura ambiente, después de haberse tratado térmicamente a las probetas a la temperatura indicada. El ensayo mecánico de la serie de probetas tratadas en el horno eléctrico se realizó a temperatura ambiente después del correspondiente tratamiento térmico.

Una vez ensayadas las probetas se han realizado estudios microestructurales mediante catodoluminiscencia (CL), técnica descrita en el capítulo 2 (apartado 2.1.4.).

6.2.2. Resultados

Como era de esperar a partir de los resultados de los capítulos 3 y 5, todas las probetas del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) tratadas a 1450°C en el equipo de ensayos mecánicos descrito en el capítulo 4 mostraron la capa densa de MgO, similar a la mostrada en la figura 5.10, mientras que las probetas tratadas térmicamente en el horno eléctrico no mostraron dicha capa densa de MgO en la superficie (figura 3.6.c). También de acuerdo con los resultados previos, ninguna de las probetas de este material que había sufrido un tratamiento térmico a 1200°C, presentaba capa densa de MgO en su superficie (figura 3.6.a). Los espesores de las capas densas observadas eran de 0.15 ± 0.04 mm.

En la figura 6.9 se muestran las micrografías obtenidas por catodoluminiscencia de la superficie en tensión de probetas del material E-85-E-15-0 (figura 6.9.a) y del material E-93-E-7-5 (figura 6.9.b) tratadas térmicamente a la temperatura de 1450°C, donde se observa la formación de una capa densa de MgO a lo largo de la superficie de las probetas. Las capas densas de MgO formadas sobre la superficie de las probetas de los materiales E-85-E-15-0 y E-93-E-7-5 tenían un espesor de 0.06 ± 0.01 mm y 0.08 ± 0.03 mm respectivamente.

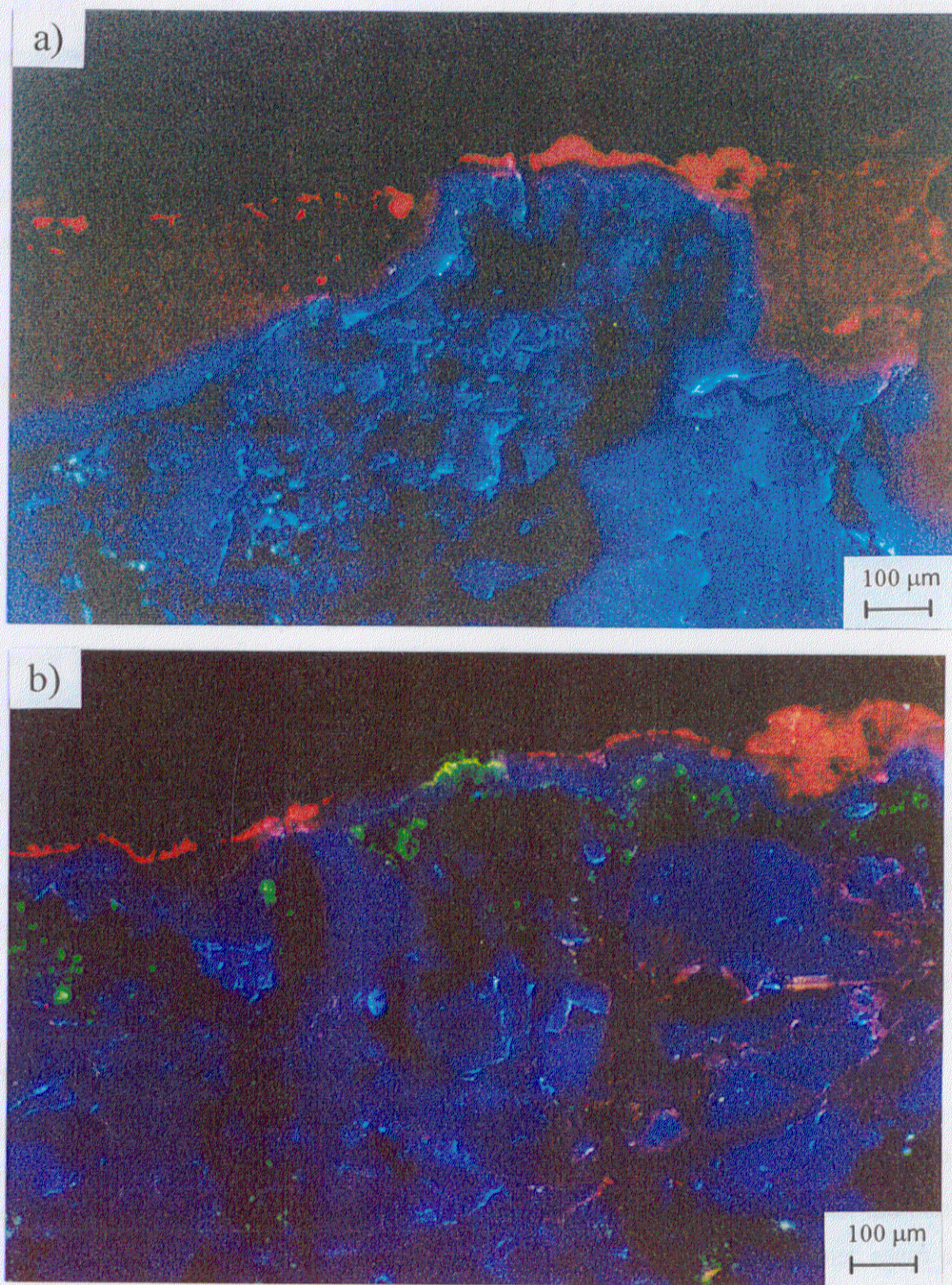


Figura 6.9 Micrografías (CL) de probetas tratadas térmicamente a 1450°C y ensayadas a dicha temperatura.

a) Probetas del material E-85-E-15-0; b) probetas del material E-93-E-7-5

En la tabla 6.II se muestran los valores del MDR y de E obtenidos tanto a elevada temperatura (1200, 1450°C) como a temperatura ambiente después de los correspondientes tratamientos térmicos (1200, 1450°C) para probetas del material B-85-B-15-2.5. Como se observa en dicha tabla los valores de E disminuyen con el incremento de la temperatura de tratamiento, mientras que los valores del MDR permanecen constantes para las probetas que presentaban capa densa de MgO ensayadas tanto a la temperatura de tratamiento como a temperatura ambiente después de ser tratadas térmicamente a la temperatura correspondiente. Los valores de E de las probetas tratadas en condiciones que no implicaban formación de capa densa también disminuyen con la temperatura de tratamiento y, en estas probetas, la disminución de E va acompañada de una disminución en el MDR.

Tabla 6.II Valores del MDR y de E de probetas del material B-85-B-15-2.5

	$E_{1200^{\circ}\text{C}}$ (GN/m ²)	$E_{1450^{\circ}\text{C}}$ (GN/m ²)	$\text{MDR}_{1200^{\circ}\text{C}}$ (MN/m ²)	$\text{MDR}_{1450^{\circ}\text{C}}$ (MN/m ²)
Valor obtenido a la temperatura indicada. Formación de capa densa	9 ± 1	4.4 ± 0.9	10 ± 1	10 ± 1
Valor obtenido a TA después del tratamiento térmico a la temperatura indicada. Formación de capa densa	3.0 ± 0.1	2.0 ± 0.1	4.1 ± 0.9	4.2 ± 0.2
Valor obtenido a TA después del tratamiento térmico a la temperatura indicada. No Formación de capa densa	2.8 ± 0.1	1.8 ± 0.2	5.3 ± 0.7	2.5 ± 0.5

En la tabla 6.III se muestran los valores del MDR y de E de las probetas de los materiales E-85-E-15-0 y E-93-E-7-5. Al igual que en el caso anterior, los valores de E disminuyen al aumentar la temperatura de tratamiento de 1200 a 1450°C. Asimismo, los valores del MDR de las probetas tratadas a 1450°C son iguales o, incluso superiores, a los de las probetas tratadas a 1200°C.

Tabla 6.III. Valores del MDR y de E de probetas de los materiales E-85-E-15-0 y E-93-E-7-5

		$E_{1200^{\circ}\text{C}}$ (GN/m ²)	$E_{1450^{\circ}\text{C}}$ (GN/m ²)	$\text{MDR}_{1200^{\circ}\text{C}}$ (MN/m ²)	$\text{MDR}_{1450^{\circ}\text{C}}$ (MN/m ²)
E-85-E-15-0	Valor obtenido a la temperatura indicada. Formación de capa densa	6.3 ± 0.5	3.4 ± 0.3	5.9 ± 0.5	6.5 ± 0.9
	Valor obtenido a TA después del tratamiento térmico a la temperatura indicada. Formación de capa densa	1.1 ± 0.1	0.6 ± 0.2	1.3 ± 0.1	1.3 ± 0.1
E-93-E-7-5	Valor obtenido a la temperatura indicada. Formación de capa densa	16.7 ± 0.7	11 ± 1	17 ± 1	21 ± 1
	Valor obtenido a TA después del tratamiento térmico a la temperatura indicada. Formación de capa densa	7.5 ± 0.6	5.3 ± 0.2	9.6 ± 0.6	9.6 ± 0.5

En resumen, en este conjunto de ensayos es posible establecer una relación entre la formación de la capa densa de MgO a 1450°C y el mantenimiento de los valores del MDR, tanto a temperatura ambiente como a 1450°C, frente a los de las probetas tratadas en idénticas condiciones atmosféricas a 1200°C. Por otra parte, está claro que, cuando no existe esta capa, los valores del MDR disminuyen acorde con los de E. Por lo tanto, se deduce que la capa densa de MgO tiene un efecto cicatrizante en lo que se refiere a los defectos críticos responsables de la fractura de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al.

En todos los casos, los valores tanto de E como del MDR de las probetas ensayadas a TA son inferiores a los de los materiales ensayados a alta temperatura (tablas 6.II y 6.III). Este hecho indica que las probetas han sufrido procesos de degradación durante el enfriamiento. Un factor importante a considerar es la formación de las grietas de Mrozowski en el grafito durante el enfriamiento. Mrozowski (77) observó en estudios dilatométricos de materiales masivos de grafito, que las láminas de grafito no contraían de la misma manera

que lo hacía el material de grafito en conjunto, debido a la creación de grietas a través de los planos de clivaje, denominadas posteriormente grietas de Mrozowski (apartado 1.2.2.).

Asimismo, es preciso tener en cuenta el posible efecto de las dilataciones diferenciales de las distintas fases a alta temperatura. Un efecto de este tipo en los valores de E ha sido observado por G.R. Rigby en materiales de magnesia-cromita (198) y mullita con distintos aglomerantes (199). A elevada temperatura los valores de E aumentan debido a las dilataciones diferenciales sufridas por las distintas fases las cuales generan la compactación del material, cerrando poros y grietas. Las diferencias entre los coeficientes de la MgO ($13\text{-}15 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, apartado 1.2.1.), el grafito: $1.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ medido en la dirección del plano basal, dirección a y $30\text{-}33 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ medido en la dirección del plano de exfoliación, dirección c , y el Al ($13 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, apartado 1.2.4.) pueden generar la compactación de las probetas a elevada temperatura, cerrando poros y grietas y contribuyendo a que los valores de E a elevada temperatura sean mayores que los obtenidos a temperatura ambiente.

6.3 CONCLUSIONES

Se han estudiado los mecanismos de fractura en materiales refractarios conformados de MgO-C y MgO-C-Al ensayados en flexión en tres puntos a alta temperatura ($T \leq 1450^{\circ}\text{C}$) en flujo de gas inerte ($P_{\text{O}_2} \leq 2 \times 10^{-3} \text{ atm}$, a $T < 1200^{\circ}\text{C}$). Se han utilizado velocidades de carga de 750 N/min y velocidades de desplazamiento del brazo de carga de 250 y $25 \text{ } \mu\text{m/min}$.

C-6.1. Cuando se utilizan velocidades de carga altas (750 N/min y $250 \text{ } \mu\text{m/min}$) los materiales refractarios conformados de magnesia-grafito presentan comportamiento mecánico lineal. Si la velocidad de carga es lenta ($25 \text{ } \mu\text{m/min}$) estos materiales presentan comportamiento mecánico no lineal.

C-6.2. En los materiales refractarios conformados de magnesia-grafito ensayados utilizando una velocidad de desplazamiento del brazo de carga lenta ($25 \text{ } \mu\text{m/min}$) se produce

un fenómeno de crecimiento subcrítico de grieta que tiene lugar a través de la matriz que actúa como interfase débil, previamente a la carga de fractura.

C-6.3. En las mismas condiciones y a partir de la carga de fractura se observa fractura controlada debida a un proceso de interacción de largo alcance denominado mecanismo de anclado de estela de la grieta, debido a que los granos gruesos de MgO quedan formando puentes en la estela de la grieta.

C-6.4. Utilizando las mismas condiciones experimentales, en los materiales refractarios conformados de MgO-C se forma una capa densa de MgO sobre la superficie de las probetas, al igual que ocurría en los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al.

C-6.5. La capa densa de MgO tiene un efecto cicatrizante de los defectos críticos responsables de la fractura de los materiales refractarios conformados de magnesia-grafito tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura, produciendo un efecto reforzante durante la fractura. Debido a este efecto reforzante, los valores del Módulo de rotura permanecen constantes al aumentar la temperatura de ensayo de 1000-1200 a 1450°C, mientras que los valores del Módulo de elasticidad disminuyen.

6.4. PROPUESTA DE CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA CARACTERIZAR EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO EN CALIENTE DE REFRACTARIOS DE MAGNESIA-GRAFITO

Como conclusión de los resultados expuestos hasta ahora, en este apartado se proponen unas condiciones experimentales para caracterizar el comportamiento mecánico en caliente de los materiales refractarios conformados de magnesia-grafito. Bajo estas condiciones, la degradación previa al ensayo sufrida por los materiales es mínima y, fundamentalmente, controlable. Por otra parte, las condiciones de ensayo aquí propuestas son reproducibles en cualquier laboratorio por lo que, las conclusiones generales sobre las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades mecánicas, así obtenidas serán comparables. En primer lugar, los ensayos han de realizarse bajo flujo de gas inerte.

En el capítulo 3 (apartado 3.8.) se concluyó que la orientación era un efecto principal para la degradación de los materiales de MgO-C y, más problemático a la hora de sistematizar una media, que el efecto de la orientación en la degradación de los materiales de MgO-C-Al interaccionaba con el de la temperatura. Por lo tanto, se propone fijar la orientación de la carga aplicada respecto a la dirección de prensado de la pieza refractaria. En particular, se propone que sean paralelas ya que, de esta manera, la superficie en tracción de las probetas sufre una degradación mínima.

En el capítulo 5 se concluyó que para minimizar los efectos contrarios y no cuantificables de la zona descarburizada y de la formación de espinelas superficiales, era preciso maximizar, en lo posible, el tamaño de las probetas y mantener la presión parcial de oxígeno $\leq 2 \times 10^{-3}$ atm a temperaturas menores que 1200°C y, a partir de esta temperatura, la presión parcial de oxígeno era siempre menor a 2×10^{-3} atm. Dado que la reacción de más baja temperatura que tiene lugar es la oxidación del grafito y del carbón residual procedente de la pirólisis de las resinas y esta no ocurre hasta $T > 500^{\circ}\text{C}$, la $P_{\text{O}_2} \leq 2 \times 10^{-3}$ atm será necesaria a $T > 500^{\circ}\text{C}$. Por ello se propone el uso de las probetas de tamaño normalizado $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$, con la distancia interapoyos correspondiente (125 mm), y el control de la atmósfera de ensayo de forma que $P_{\text{O}_2} \leq 2 \times 10^{-3}$ atm a $T \geq 500^{\circ}\text{C}$.

En este capítulo se ha demostrado que para velocidades de carga lentas se producen fenómenos no lineales durante la fractura de los materiales refractarios conformados de magnesia-grafito por lo que, se propone una velocidad de aplicación de tensión ($0.15 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) igual a la velocidad normalizada de ensayo de los materiales refractarios densos (PRE/R18,78 y ASTM C583-80).

Bajo estas condiciones de ensayo, se ha comprobado que tiempos de permanencia de las probetas a la temperatura de ensayo de 20 a 80 min, no influyen en los valores de las propiedades mecánicas obtenidos.

En particular, con el equipo experimental disponible, los requisitos arriba mencionados se obtienen utilizando las siguientes condiciones experimentales:

1. Seis probetas de 150x25x25 mm³ por ensayo
2. Velocidad de calentamiento del horno de 250°C/h
3. Flujo de Ar de 100 l/h durante el calentamiento y de 50 l/h a la temperatura de ensayo partiendo de una cantidad de O₂ medida a temperatura ambiente de 0.2% vol.
4. Ensayo de flexión en tres puntos, utilizando una distancia interapoyos de 125 mm y una velocidad de aplicación de carga de 750 N/min.

Estas condiciones son las que han sido utilizadas en todos los estudios sobre la influencia de la temperatura y de la composición en el comportamiento mecánico de los refractarios de MgO-C y MgO-C-Al y que se discuten en los siguientes capítulos.

CAPÍTULO 7.

**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL
COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS REFRACTARIOS
DE MgO-C**

En este capítulo se estudia la influencia de la temperatura en el comportamiento mecánico de materiales refractarios conformados de MgO-C, sin aditivo metálico, con distintas materias primas, distinto contenido en impurezas y diferentes características microestructurales. Los materiales utilizados han sido los correspondientes a las nomenclaturas A-84-A-16-0 y E-85-E-15-0 cuya caracterización analítica y microestructural se recoge en el capítulo 2 (apartado 2.2.).

Los ensayos fueron realizados a las temperaturas de 1000, 1200 y 1450°C y las condiciones experimentales (velocidad de calentamiento, tipo y flujo de gas, tamaño de las probetas y distancia interapoyos, cantidad de O₂ a TA, tiempo de estancia a la temperatura de ensayo y velocidad de carga) fueron las propuestas en el apartado 6.4. Una vez ensayadas las probetas, a la temperatura correspondiente, se han realizado estudios microestructurales a TA mediante catodoluminiscencia (CL), técnica descrita en el capítulo 2 (apartado 2.1.4.).

7.1. VALORES DEL MÓDULO DE ROTURA Y DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD

En las figuras 7.1-7.2 se representan los valores de E y del MDR obtenidos frente a la temperatura para los dos materiales de MgO-C empleados. Tanto los valores de E como los del MDR son siempre más elevados para el material E-85-E-15-0 en todo el rango de temperaturas estudiado (1000, 1200 y 1450°C). Los valores de E disminuyen con la temperatura de ensayo para los dos materiales. Los valores del MDR de probetas del material A-84-A-16-0 disminuyen con el incremento de la temperatura al igual que los valores de E, sin embargo, para el material E-85-E-15-0, los valores del MDR aumentan con el incremento de la temperatura en el rango 1200-1450°C.

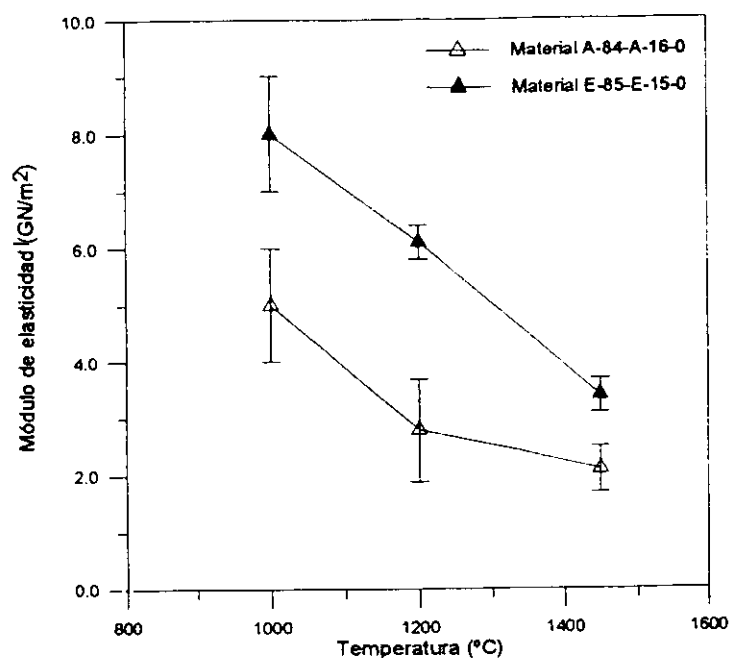


Figura 7.1. Valores de E de probetas de los materiales de MgO-C en función de la temperatura de ensayo. Probetas de los materiales A-84-A-16-0 y E-85-E-15-0 ensayadas en las condiciones estándar (apartado 6.4.)

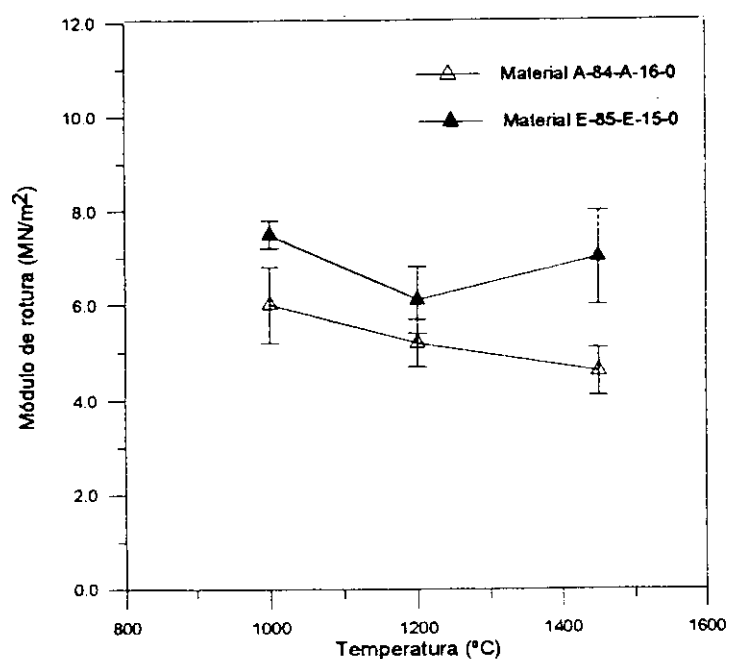


Figura 7.2. Valores del MDR de probetas de los materiales de MgO-C en función de la temperatura de ensayo. Probetas de los materiales A-84-A-16-0 y E-85-E-15-0 ensayadas en las condiciones estándar (apartado 6.4.)

7.2. MICROESTRUCTURA Y FASES

En las figuras 7.3-7.5 se muestran las micrografías obtenidas por catodoluminiscencia tanto de la superficie (a,c) como del interior (b,d) de probetas de los materiales de MgO-C ensayadas mecánicamente a las temperaturas de 1000°C (figura 7.3), 1200°C (figura 7.4) y 1450°C (figura 7.5).

Como se observa en estas micrografías, no se forman fases nuevas ni en la superficie ni en el interior de las probetas de ninguno de los 2 materiales ensayadas a las temperaturas de 1000 y 1200°C. La única diferencia entre la microestructura de probetas ensayadas a estas temperaturas y la microestructura de los materiales sin tratar (figuras 2.25 y 2.31) es el cambio de color de los granos de MgO, observado también por otros autores (179) y discutido en el capítulo de caracterización (apartado 2.1.4.6.2.). Dado que estos cambios de color se deben a reordenaciones de los centros activadores de CL en los granos de MgO, no afectarán a propiedades macroscópicas como el MDR y E.

En las probetas de ambos materiales ensayadas a 1450°C se siguen observando cambios de color en los granos de MgO pero además, se observa en su superficie una capa densa de MgO, irregular e inhomogénea en las probetas del material A-84-A-16-0 y continua, homogénea y compacta en las probetas del material E-85-E-15-0 (figura 7.5). La formación de esta capa densa está de acuerdo con los datos obtenidos por otros autores, como se discutió en el capítulo 1 (apartado 1.3.2.) y ya ha sido observada en capítulos anteriores de esta tesis para probetas de MgO-C-Al ensayadas en las mismas condiciones atmosféricas (figura 5.10, apartado 5.3.). Esta capa densa se debe a la reoxidación del Mg (g) procedente de la reducción carbotermal (reacción [1.6]). El espesor de dicha capa es mayor en las probetas del material A-84-A-16-0 (tabla 7.I).

En las probetas ensayadas a 1450°C también se observan fases cristalinas localizadas en los grafitos que emiten luminiscencia de varias longitudes de onda. Estas fases cristalinas fueron identificadas y su formación a esta temperatura fue discutida en el capítulo de caracterización (apartado 2.1.4.6.2.).

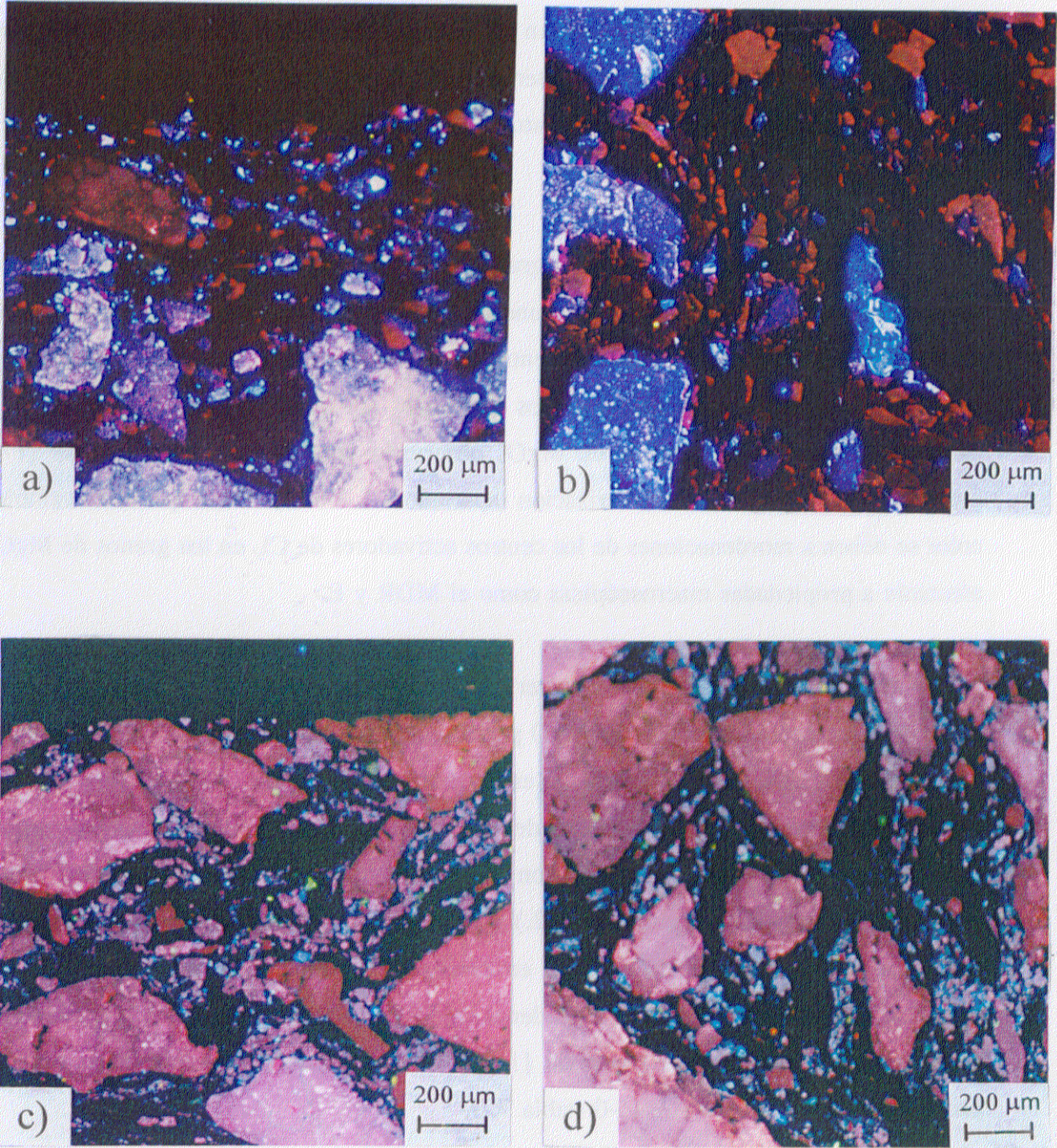


Figura 7.3. Micrografías (CL) de probetas ensayadas a la temperatura de 1000°C.

Material A-84-A-16-0: a) Superficie, b) interior

Material E-85-E-15-0: c) Superficie, d) interior

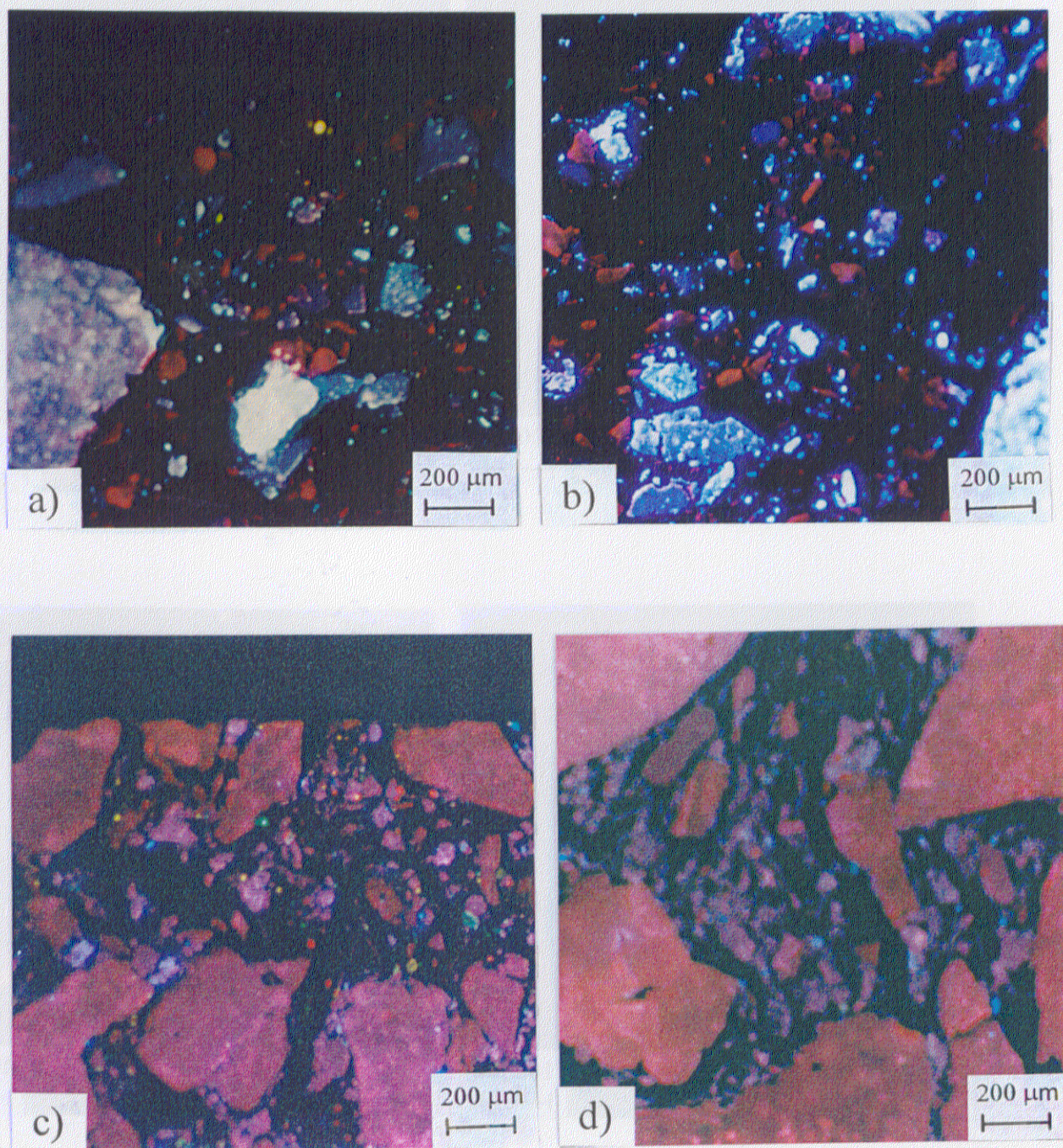


Figura 7.4. Micrografías (CL) de probetas ensayadas a la temperatura de 1200°C.

Material A-84-A-16-0: a) Superficie, b) interior

Material E-85-E-15-0: c) Superficie, d) interior

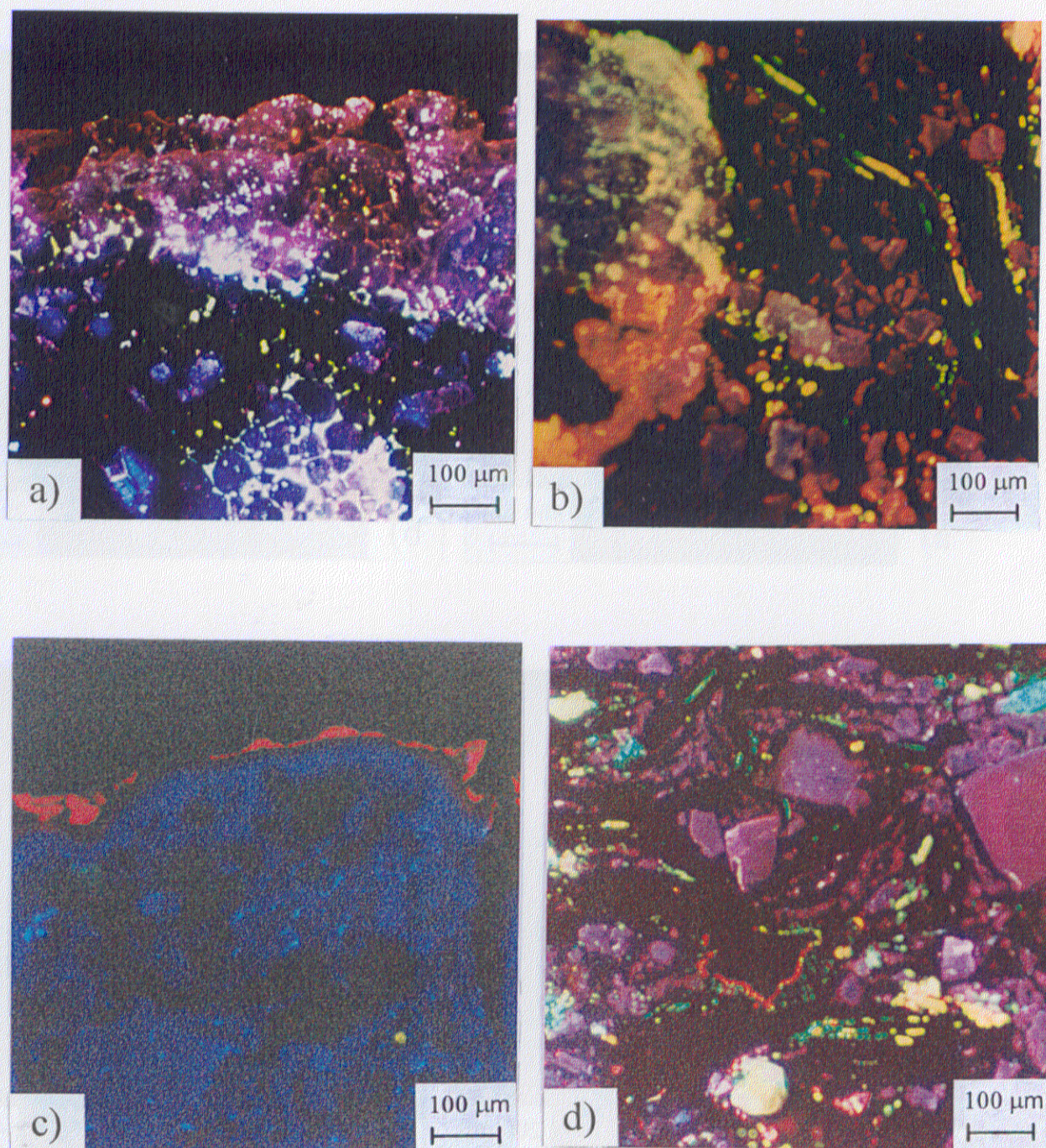


Figura 7.5. Micrografías (CL) de probetas ensayadas a la temperatura de 1450°C.

Material A-84-A-16-0: a) Superficie, b) interior

Material E-85-E-15-0: c) Superficie, d) interior

En la tabla 7.I se muestran los porcentajes en volumen de porosidad para probetas de ambos materiales. Las probetas del material E-85-E-15-0 muestran menor porosidad en todo el rango de temperaturas.

Tabla 7.I. Porcentaje en volumen de porosidad y espesor de la capa densa formada en las probetas de los materiales de MgO-C ensayadas a las temperaturas indicadas

Material	Temperatura (°C)	Porosidad (% en volumen)	Espesor capa densa (mm)
A-84-A-16-0	TA	3.5	-
	1000	3.8	-
	1200	4.2	-
	1450	4.8	0.21 ± 0.08
E-85-E-15-0	TA	2.9	-
	1000	3.2	-
	1200	3.5	-
	1450	4	0.06 ± 0.01

Como ya se discutió en el capítulo 3 (apartado 3.4.), durante los tratamientos térmicos de los materiales de MgO-C a las temperaturas de 1200 y 1450°C tienen lugar, por un lado, la oxidación del carbón residual y del grafito (reacción [1.4]) para las dos temperaturas de tratamiento y, por otro, la reducción carbótermal (reacción [1.6]) solamente a la temperatura de 1450°C. Estas dos reacciones conducen a pérdida de masa y dan lugar a un aumento de porosidad. La oxidación del carbón residual y del grafito tiene lugar a las tres temperaturas de tratamiento, como se vio en el capítulo 3 en ensayos en flujo de gas inerte a $T > 900^{\circ}\text{C}$ (ensayo de coquización), mientras que la reducción carbótermal sólo ocurre a la temperatura de 1450°C como se dedujo de los resultados mostrados en el capítulo 3 (apartado 3.5.2.).

La diferencia encontrada en los valores de porosidad obtenidos a las diferentes temperaturas de tratamiento puede deberse a la diferencia en porosidad inicial entre los dos

materiales o puede venir afectado por una diferencia en el contenido de impurezas, que favorezcan la cinética de las dos reacciones que pueden tener lugar en los refractarios de MgO-C (reacción [1.4] y [1.6]), como se discutió en la introducción (apartado 1.3.4.), y como consecuencia, aumentar el grado de porosidad de los materiales.

La porosidad puede ser determinante ya que una mayor cantidad de porosidad inicial da lugar a una mayor permeabilidad en el material que favorece las reacciones de oxidación y reducción carbotermal. De hecho, el contenido total de impurezas de los dos materiales de MgO-C es muy similar (2.8-3.3 % en masa, tabla 2.VI, apartado 2.2.2.2.). La impureza más importante en cuanto a la formación de porosidad es la SiO_2 , ya que ésta se reduce a SiO a alta temperatura (figura 1.3, apartado 1.3.2.) dando lugar a porosidad. El contenido en SiO_2 es del mismo orden para los dos materiales (0.92-0.95 % en masa, tabla 2.VI, apartado 2.2.2.2.). En cuanto a las diferencias en el contenido de alguna otra impureza en particular, solamente se diferencian en el contenido de B_2O_3 , que puede dar lugar a compuestos de bajo punto de fusión a alta temperatura que podría ayudar a incrementar la porosidad. Por tanto parece que la diferencia encontrada en los valores de porosidad entre los dos materiales de MgO-C no viene determinada por las impurezas que favorecen que las reacciones [1.4] y [1.6] tengan lugar generándose, por tanto, mayor cantidad de poros durante los tratamientos.

Debido a este hecho, la diferencia encontrada en los valores de porosidad entre los dos materiales está relacionado con que en el material A-84-A-16-0 dicho porcentaje es mayor inicialmente como se puede apreciar en la tabla 7.I. Esta porosidad inicial da lugar a una mayor permeabilidad en el material que favorece las reacciones de oxidación (reacción [1.4]) y reducción carbotermal (reacción [1.6]) que degradan al material.

7.3. RELACIÓN PROPIEDADES MECÁNICAS-MICROESTRUCTURA

El Módulo de elasticidad de los materiales multifásicos viene determinado tanto por el Módulo de elasticidad de las distintas fases sólidas que lo componen (apartado 1.4.1.1.) como por la porosidad (apartado 1.4.1.1.) y la calidad de los enlaces entre las distintas fases.

En los materiales aquí estudiados no se forman nuevas fases masivas, que puedan afectar al E_0 de la ecuación [1.23] que describe la influencia de la porosidad en el Módulo de elasticidad.

En la figura 7.6 se han presentado los valores de E frente a la porosidad para probetas de ambos materiales ensayadas a 1000, 1200, 1450°C, así como de los materiales sin tratar ensayadas a temperatura ambiente. Estos valores disminuyen con el incremento de la porosidad. Las probetas del material E-85-E-15-0 muestran los valores de E más altos.

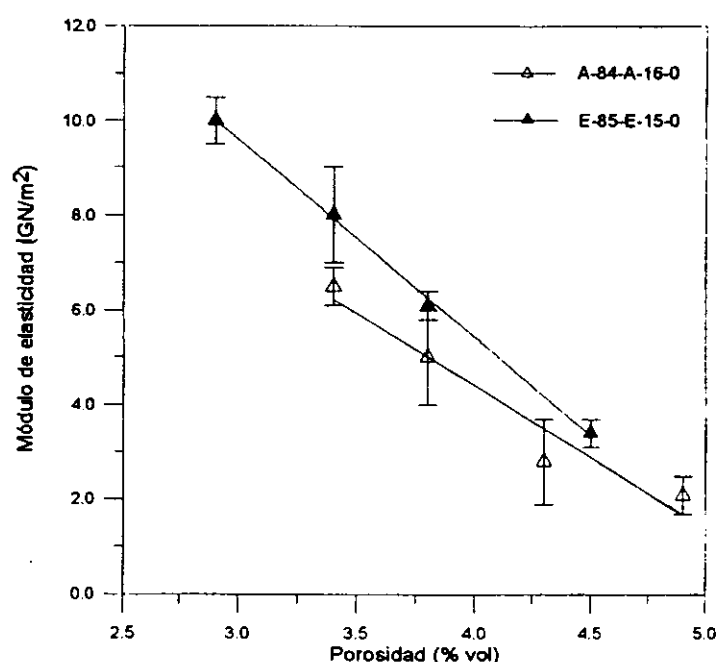


Figura 7.6. Valores de E de probetas de los materiales de MgO-C (A-84-A-16-0 y E-85-E-15-0) ensayadas a las temperaturas de 1000, 1200 y 1450°C en función de la porosidad

Para ambos materiales, se puede realizar un ajuste de la relación general descrita por la ecuación [1.23], utilizando los primeros términos del desarrollo de Taylor, de acuerdo con:

$$E = E_0 - E_0 \cdot (ap) \quad [7.1]$$

Este tipo de ajuste es al que obedecen la mayor parte de los materiales refractarios. A partir de este ajuste se obtiene $a = 0.19$ para ambos materiales y unos valores de E_0 de 21 y 17 GN/m² para los materiales E-85-E-15-0 y A-84-A-16-0 respectivamente.

Como se mencionó en el apartado 1.4.1.1. la constante, a , es función de la morfología y distribución de la porosidad y del coeficiente de Poisson. El coeficiente de Poisson varía poco para materiales refractarios, siendo del orden de 0.16-0.18. Observando la microestructura de los materiales (apartado 2.2.3.) tanto el material A-84-A-16-0 (figura 2.25, apartado 2.2.3.1.) como el material E-85-E-15-0 (figuras 2.31, 2.32.a, apartado 2.2.3.5.) presentan el mismo tipo de porosidad (esférica) distribuida de forma homogénea por la microestructura por lo tanto, el valor de, a , es el mismo para los dos materiales porque no existen diferencias en cuanto a la morfología y la distribución de la porosidad.

El parámetro E_0 es función de E de las distintas fases (ecuaciones [1.21-1.22]). En estos materiales, formados por granos de MgO ($E \sim 40-70$ GN/m², para refractarios de MgO, apartado 1.2.1.) y por láminas de grafito ($E \sim 20-27$ GN/m², para refractarios masivos de grafito) (apartado 1.2.2.), los valores de E_0 varían en función del porcentaje en volumen de cada una de las fases. Observando los porcentajes en masa de cada una de las fases (tabla 2.VI, apartado 2.2.2.2.) no existe una diferencia elevada en cuanto al contenido en grafito, siendo del 14.5% en masa para el material A-84-A-16-0 y del 15.4% en masa para el material E-85-E-15-0. La pequeña diferencia encontrada entre los valores de E_0 calculados de los dos materiales no puede relacionarse con un mayor o menor porcentaje en masa de las fases que lo constituyen. Además los granos de MgO de ambos materiales son parecidos, no observándose granos de MgO más porosos en ninguno de ellos (figuras 2.25, 2.31 y 2.32.a). Por tanto la diferencia observada en los valores de E_0 calculados para ambos materiales tiene que deberse a una diferencia entre los enlaces, no cuantificable.

A partir de los datos obtenidos en este apartado se demuestra que la porosidad que presentan los materiales de MgO-C es determinante en los valores del Módulo de elasticidad. Durante los tratamientos térmicos se degradan las probetas debido a las reacciones [1.4] y

[1.6] que crean porosidad y esto se refleja en la disminución de los valores del Módulo de elasticidad obtenidos para los materiales de MgO-C.

Los valores del MDR del material E-85-E-15-0 no disminuyen acorde con los de E al aumentar la temperatura de ensayo. En el capítulo 6 se demostró que este hecho era debido al efecto cicatrizante que la capa densa de MgO tenía sobre los defectos críticos.

En las probetas de material A-84-A-16-0 ensayadas a 1450°C también se observa esta capa (figura 7.5) y es de mayor espesor que en las del material E-85-E-15-0 (tabla 7.I). Sin embargo, su efecto reforzante es menos efectivo ya que las probetas presentan valores de MDR a 1450°C ligeramente inferiores que a 1200°C.

Las capas densas de MgO formadas en las probetas de estos materiales presentan morfologías muy diferentes. En las probetas del material A-84-A-16-0, la capa densa es discontinua y muy irregular (figura 7.5.a) mientras que en las probetas del material E-85-E-15-0 es continua, homogénea y compacta (figura 7.5.c). Este hecho parece indicar que la contribución de dicha capa densa de MgO a los valores del MDR está relacionada más directamente con su estructura que con su espesor.

7.4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la influencia de la temperatura ($T \leq 1450^{\circ}\text{C}$) en el comportamiento mecánico de materiales refractarios conformados de MgO-C ensayados utilizando las condiciones experimentales para caracterizar el comportamiento mecánico en caliente de materiales refractarios conformados de magnesia-grafito (apartado 6.4.).

C-7.1. Los valores del Módulo de elasticidad de los materiales refractarios conformados de MgO-C ensayados a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 1450°C disminuyen al aumentar la temperatura de ensayo.

C-7.2. La disminución en los valores del Módulo de elasticidad de los materiales refractarios conformados de MgO-C ensayados a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 1450°C, está determinada por el aumento de la porosidad que tiene lugar en estos materiales durante los tratamientos térmicos debido a la oxidación del grafito y el carbón residual procedente de la pirólisis de las resinas y a la reducción carbotermal de la MgO.

C-7.3. Los valores del Módulo de rotura de los materiales refractarios conformados de MgO-C disminuyen al aumentar la temperatura de ensayo en el rango de temperaturas 1000-1200°C, de acuerdo con la disminución del Módulo de elasticidad.

C-7.4. En el rango de temperaturas 1200-1450°C, los valores del Módulo de rotura disminuyen o aumentan al aumentar la temperatura de ensayo, debido a la mayor o menor efectividad del efecto cicatrizante según la estructura de la capa densa de MgO.

CAPÍTULO 8.

**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DE LA
COMPOSICIÓN EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE
LOS REFRACTARIOS DE MgO-C-Al**

En este capítulo se estudia, en un primer apartado, la influencia de la temperatura en el comportamiento mecánico de los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al con distinto contenido en cuanto a los componentes mayoritarios (MgO y grafito) y que contienen aditivo metálico (Al) en proporciones variables (2-5 % en masa). La nomenclatura utilizada está descrita en la tabla 2.I (apartado 2.1.).

En un segundo apartado, se estudia la influencia del contenido en grafito (7-16% masa) y del contenido en aluminio (2-5 % masa) en el comportamiento mecánico de los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al. Para ello se han relacionado los resultados obtenidos para el conjunto de materiales con las tendencias que presentaban series modelo constituidas por materiales con características microestructurales similares y contenidos en grafito y en aluminio diferentes.

Las condiciones utilizadas para la realización de los ensayos en este capítulo son las mismas que las descritas en el apartado 7.1, de acuerdo con la propuesta de condiciones experimentales descritas en el capítulo 6 (apartado 6.4.). Una vez ensayadas las probetas, a la temperatura correspondiente, se han realizado estudios microestructurales mediante microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) y catodoluminiscencia (CL), técnicas descritas en el capítulo 2 (apartado 2.1.4.)

8.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

8.1.1. Valores del Módulo de rotura y del Módulo de elasticidad

A partir de los resultados obtenidos sobre el material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) en los capítulos anteriores, el Al es responsable de la formación de nuevas fases a alta temperatura y, consecuentemente, de la evolución de las propiedades mecánicas de este material con la temperatura (capítulo 3). Por ello, para este estudio se han agrupado los

distintos materiales en dos bloques: materiales con un contenido en aluminio del 2-3% en masa, y materiales con un contenido en aluminio del 4-5% en masa (tabla 2.VI, apartado 2.2.2.2.).

En la figura 8.1 se muestran los valores de E frente a la temperatura para los materiales con un contenido en aluminio del 2-3% en masa (figura 8.1.a) y para materiales con un contenido en aluminio del 4-5% en masa (figura 8.1.b). Los valores de E aumentan en el rango de temperaturas 1000-1200°C para los materiales con un contenido mayor (4-5% en masa) en aluminio (figura 8.1.a), mientras que para los materiales con un contenido menor (2-3% en masa) los valores de E permanecen constantes o disminuyen ligeramente, exceptuando al material C-88-C-12-2.5 (figura 8.1.a.), cuyo E aumenta en este rango de temperaturas. En el rango de temperaturas 1200-1450°C los valores de E disminuyen para todos los materiales (figura 8.1).

En la figura 8.2 se muestran los valores del MDR frente a la temperatura para los materiales con un contenido en aluminio del 2-3% en masa (figura 8.2.a) y para materiales con un contenido en aluminio del 4-5% en masa (figura 8.2.b). Los valores del MDR aumentan para todos los materiales en el rango de temperaturas 1000-1200°C. Sin embargo en el rango de temperaturas 1200-1450°C, los valores aumentan para los materiales con mayor contenido (4-5% en masa) en aluminio (figura 8.2.b), mientras que para los materiales con menor contenido (2-3% en masa) los valores del MDR permanecen constantes o incluso tienden disminuir (figura 8.2.a). Dentro de los materiales con un contenido de Al entre el 2-3% en masa, los materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5 presentan los valores más altos del MDR a todas las temperaturas de tratamiento, diferenciándose claramente del resto de materiales con similar contenido en aluminio metálico (figura 8.2.a).

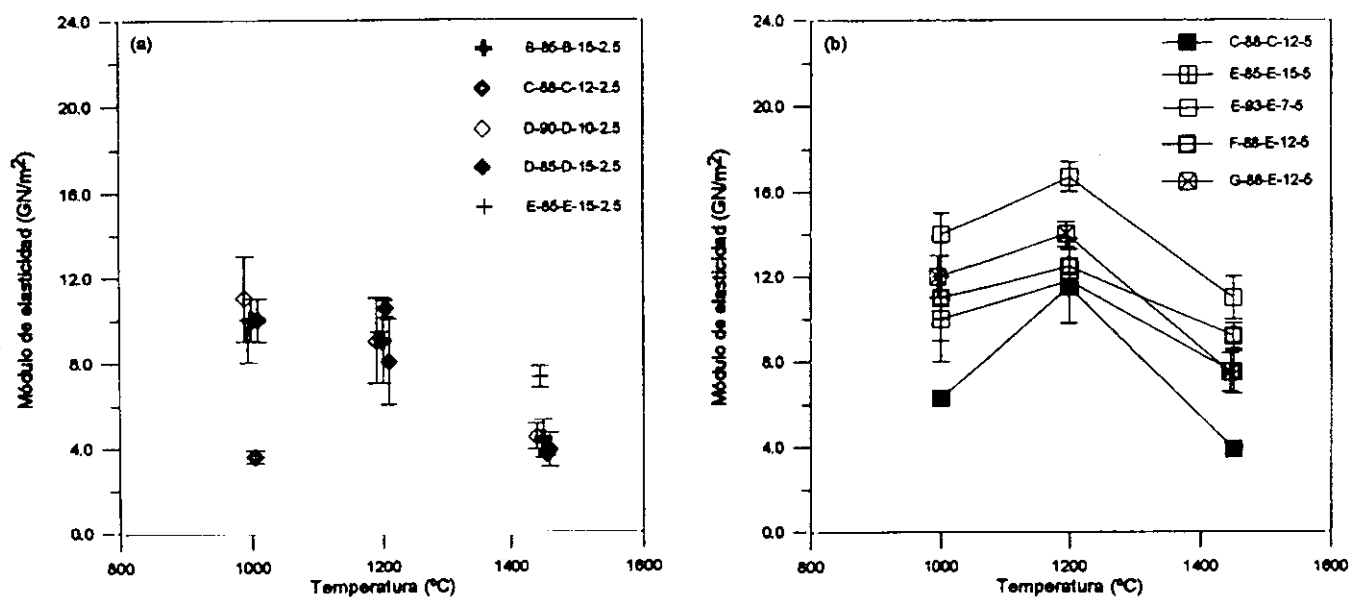


Figura 8.1. Valores del Módulo de elasticidad de probetas de materiales de MgO-C-Al en función de la temperatura de ensayo.

(a) Materiales con un contenido del 2-3% en masa de Al

(b) Materiales con un contenido del 4-5% en masa de Al

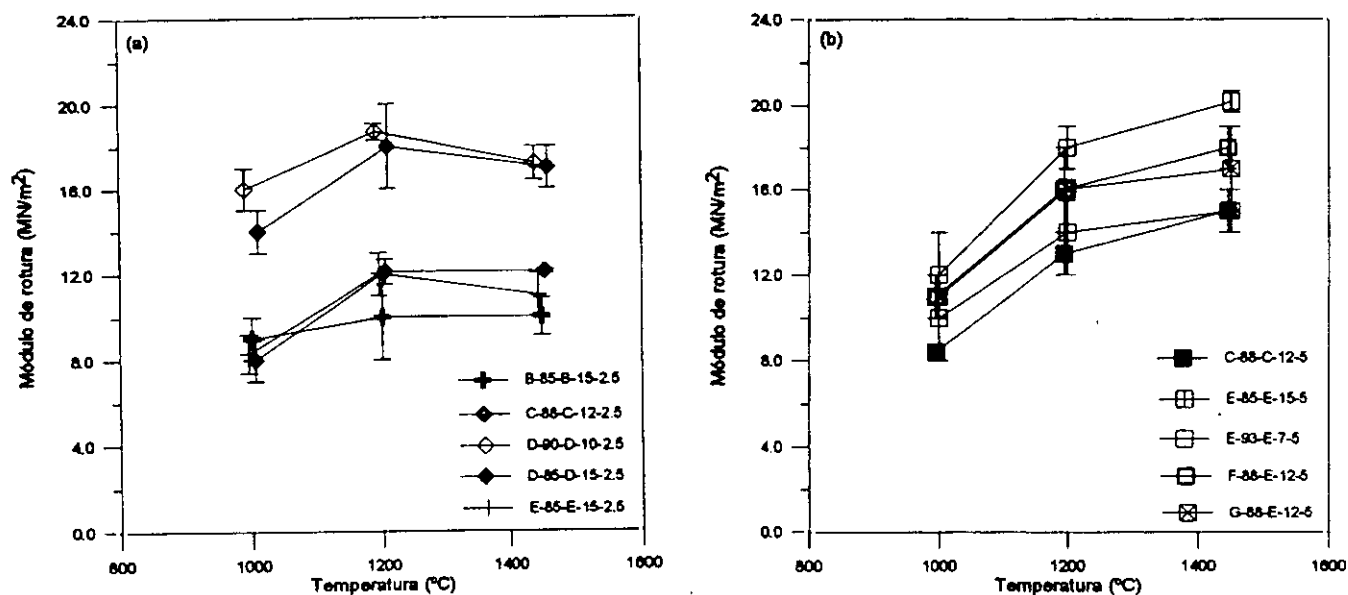


Figura 8.2. Valores del Módulo de rotura de probetas de materiales de MgO-C-Al en función de la temperatura de ensayo.

(a) Materiales con un contenido del 2-3% en masa de Al

(b) Materiales con un contenido del 4-5% en masa de Al

8.1.2. Microestructura y fases

En la figura 8.3 se muestran difractogramas característicos obtenidos por DRX de la superficie de probetas ensayadas mecánicamente a las tres temperaturas de ensayo (1000, 1200 y 1450°C). En la figura 8.4 se muestran difractogramas característicos obtenidos por DRX del interior de probetas ensayadas mecánicamente a las tres temperaturas de ensayo (1000, 1200 y 1450°C). En las probetas de todos los materiales se observaron las mismas fases cristalinas tanto en el interior como en la superficie de las probetas tratadas a cada una de las temperaturas de ensayo.

A la temperatura de 1000°C se observan los picos correspondientes a la MgO, grafito y Al metálico tanto en la superficie (figura 8.3) como en el interior de las probetas (figura 8.4). Además, en el interior de las probetas se observa a esta temperatura Al_4C_3 , pero no MgAl_2O_4 , mientras que en la superficie de las probetas se observa MgAl_2O_4 , pero no Al_4C_3 .

A la temperatura de 1200°C no se observa Al metálico ni en la superficie (figura 8.3) ni en el interior de las probetas (figura 8.4). En el interior de las probetas se observan los picos correspondientes a la MgO, grafito, Al_4C_3 y MgAl_2O_4 (figura 8.4). En la superficie de las probetas se observan los picos correspondientes a la MgO, grafito y MgAl_2O_4 y no aparece Al_4C_3 (figura 8.3).

A la temperatura de 1450°C no se observa Al_4C_3 en el interior de las probetas y se sigue observando MgO, grafito y MgAl_2O_4 (figura 8.4). En la superficie se sigue observando MgO, grafito y MgAl_2O_4 , y no aparece Al_4C_3 (figura 8.3).

Las fases observadas en las probetas ensayadas a 1200 y 1450°C en este estudio son las mismas que se vieron en probetas ensayadas a 1200 y 1450°C en los ensayos realizados en el capítulo 3 (figura 3.7), tanto en la superficie como en el interior.

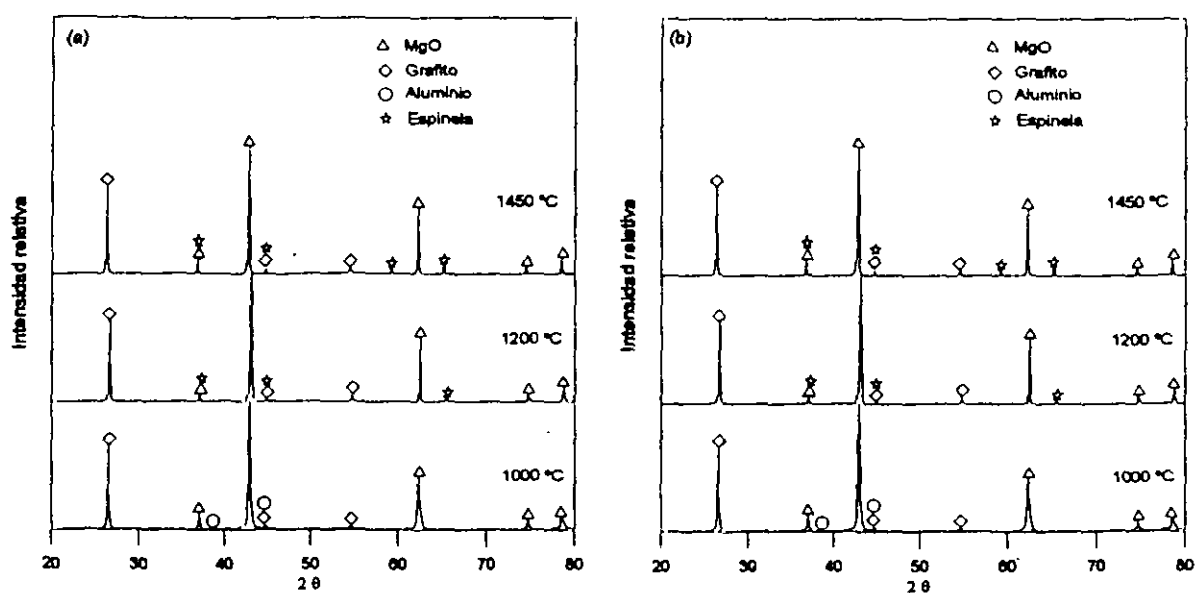


Figura 8.3. Difractogramas característicos de Rayos X de la superficie de probetas de los materiales de MgO-C-Al a las tres temperaturas de ensayo.

(a) Materiales con un contenido del 2-3% en masa de Al

(b) Materiales con un contenido del 4-5% en masa de Al

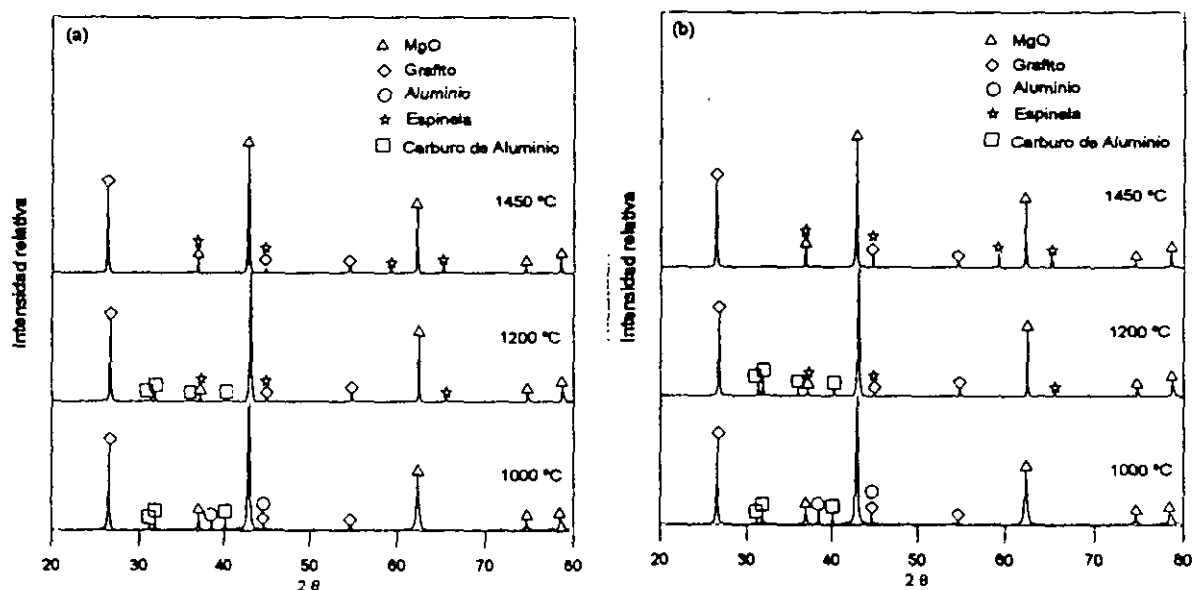


Figura 8.4. Difractogramas característicos de Rayos X del interior de probetas de los materiales de MgO-C-Al a las tres temperaturas de ensayo.

(a) Materiales con un contenido del 2-3% en masa de Al

(b) Materiales con un contenido del 4-5% en masa de Al

En los materiales de MgO-C-Al, al contrario que ocurre con los materiales de MgO-C, se forman nuevas fases durante los tratamientos térmicos. En las micrografías obtenidas por catodoluminiscencia de la superficie (figuras 8.5-8.7) y del interior (figuras 8.8-8.10) de probetas ensayadas mecánicamente se observa la localización de las fases que emiten CL. Las fases que emiten CL en los materiales de MgO-C-Al son los granos de MgO y las $MgAl_2O_4$ formadas durante los tratamientos térmicos. Estas fases ya han sido identificadas y descritas en capítulos anteriores (capítulo 2, apartado 2.1.4.6.) y observadas en otro tipo de ensayos diferentes realizados durante la tesis (capítulos 3 y 5).

En la tabla 8.I se muestran los valores de la porosidad frente a la temperatura para todos los materiales. En dicha tabla se observa que la porosidad aumenta con el incremento de la temperatura para todos los materiales.

Tabla 8.I. Valores de la porosidad y espesor de la capa densa formada durante los tratamientos térmicos para cada uno de los materiales estudiados

Material	Valores de la porosidad (% en volumen)			Espesor de la capa densa (mm)		
	1000°C	1200°C	1450°C	1000°C	1200°C	1450°C
B-85-B-15-2.5	4.6 ± 0.3	5.6 ± 0.2	6.5 ± 0.5	-	-	0.14 ± 0.06
C-88-C-12-2.5	4.5 ± 0.3	5.6 ± 0.2	6.6 ± 0.1	-	-	0.07 ± 0.02
C-88-C-12-5	5.3 ± 0.2	6.3 ± 0.3	7.1 ± 0.3	-	-	0.09 ± 0.01
D-85-D-15-2.5	4.1 ± 0.2	5.1 ± 0.2	6.6 ± 0.4	-	-	0.05 ± 0.01
D-90-D-10-2.5	5.0 ± 0.1	6.2 ± 0.3	7.2 ± 0.2	-	-	0.05 ± 0.01
E-85-E-15-2.5	4.0 ± 0.2	5.2 ± 0.3	6.1 ± 0.2	-	-	0.06 ± 0.02
E-85-E-15-5	4.2 ± 0.3	5.3 ± 0.2	6.2 ± 0.1	-	-	0.10 ± 0.02
E-93-E-7-5	4.0 ± 0.2	4.8 ± 0.2	5.6 ± 0.2	-	-	0.10 ± 0.02
F-88-E-12-5	4.5 ± 0.2	5.6 ± 0.4	6.4 ± 0.3	-	-	0.09 ± 0.03
G-88-E-12-5	4.5 ± 0.2	5.6 ± 0.3	6.3 ± 0.4	-	-	0.09 ± 0.03

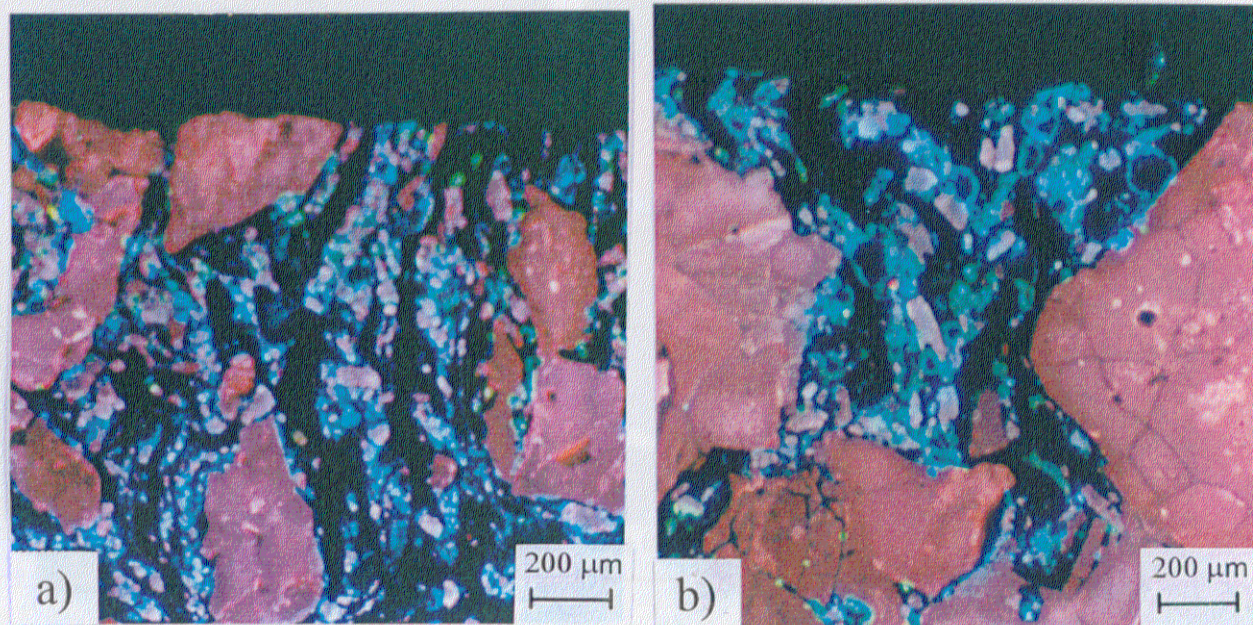


Figura 8.5. Micrografías (CL) características de la superficie de probetas de materiales de MgO-C-Al ensayadas a la temperatura de 1000°C.

a) Materiales con un contenido del 2-3% en masa de Al

b) Materiales con un contenido del 4-5% en masa de Al

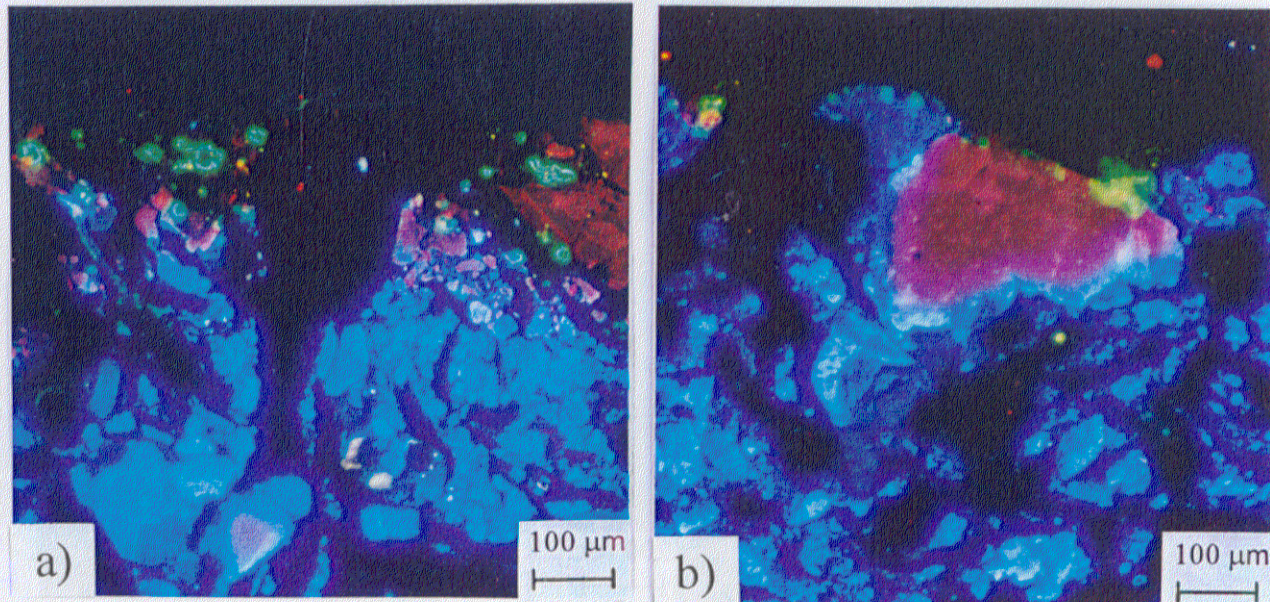


Figura 8.6. Micrografías (CL) características de la superficie de probetas de materiales de MgO-C-Al ensayadas a la temperatura de 1200°C.

a) Materiales con un contenido del 2-3% en masa de Al

b) Materiales con un contenido del 4-5% en masa de Al

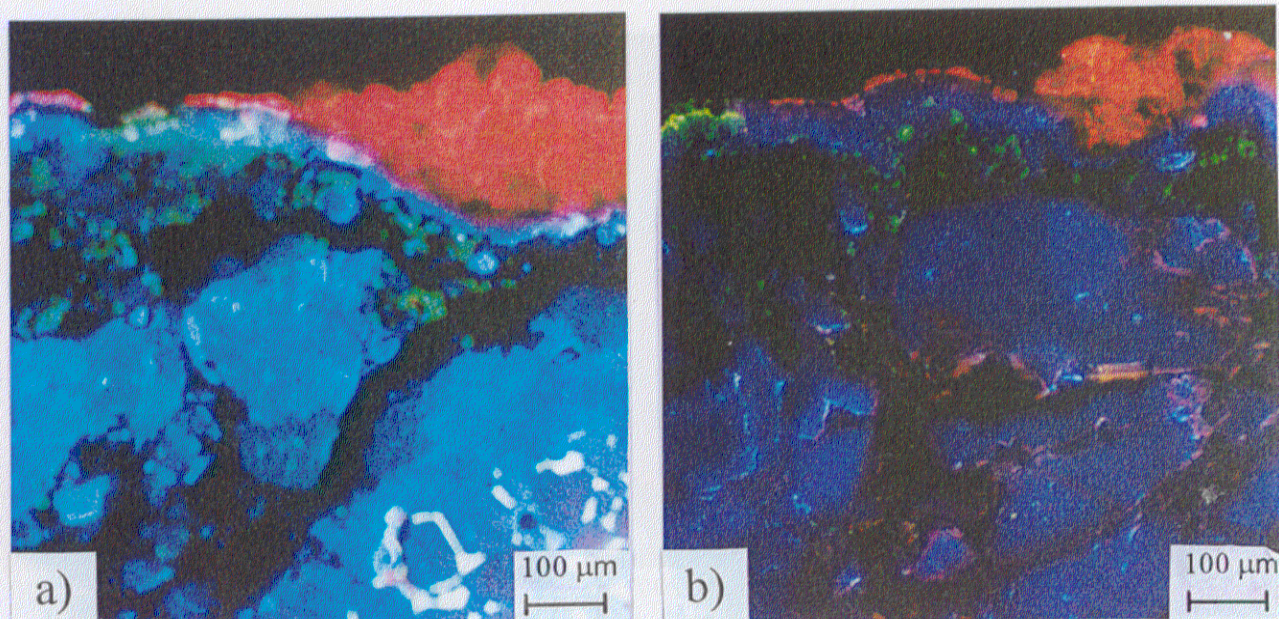


Figura 8.7. Micrografías (CL) características de la superficie de probetas de materiales de MgO-C-Al ensayadas a la temperatura de 1450°C.

a) Materiales con un contenido del 2-3% en masa de Al

b) Materiales con un contenido del 4-5% en masa de Al

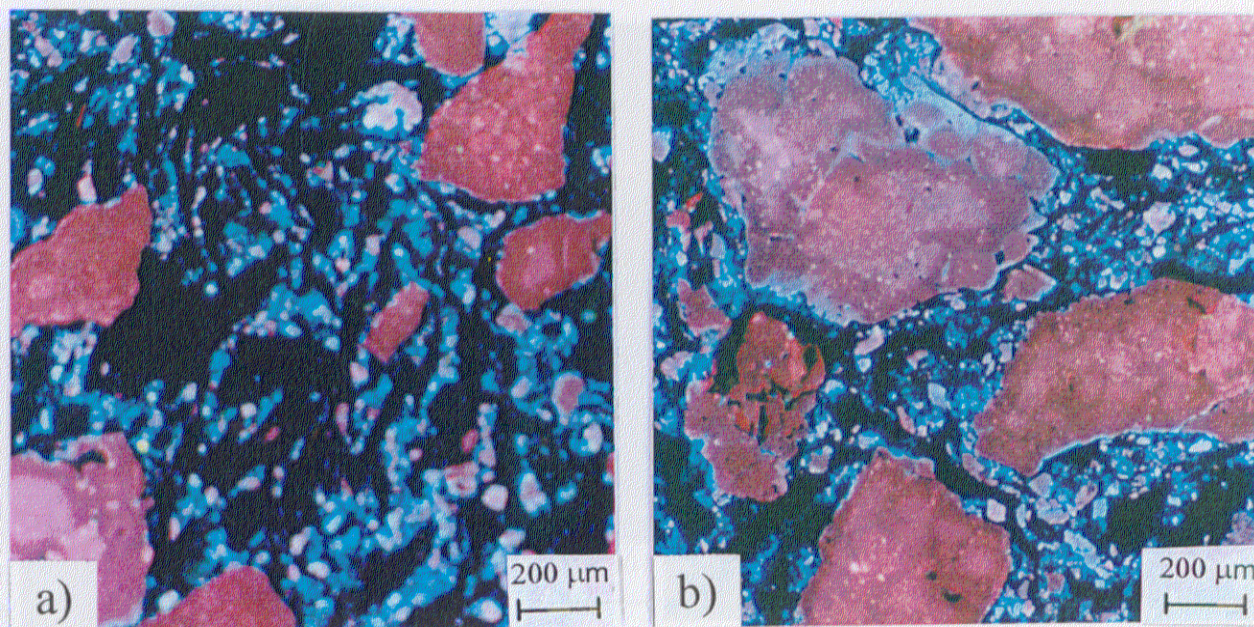


Figura 8.8. Micrografías (CL) características del interior de probetas de materiales de MgO-C-Al ensayadas a la temperatura de 1000°C.

a) Materiales con un contenido del 2-3% en masa de Al

b) Materiales con un contenido del 4-5% en masa de Al

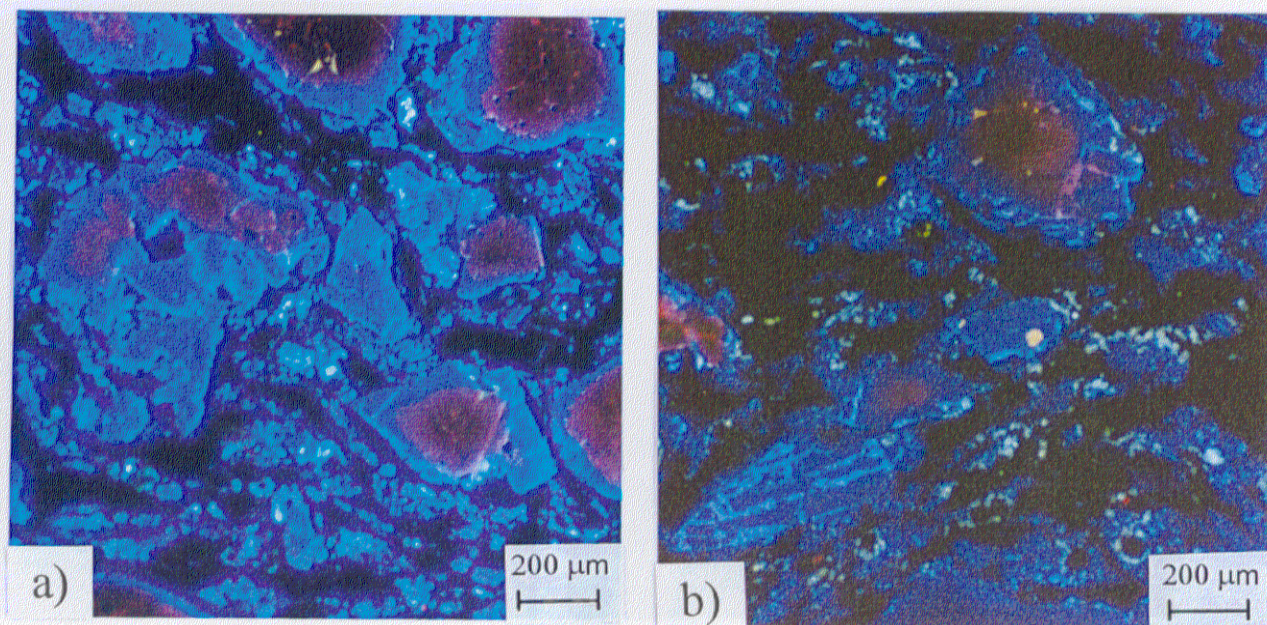


Figura 8.9. Micrografías (CL) características del interior de probetas de materiales de MgO-C-Al ensayadas a la temperatura de 1200°C.

a) Materiales con un contenido del 2-3% en masa de Al

b) Materiales con un contenido del 4-5% en masa de Al

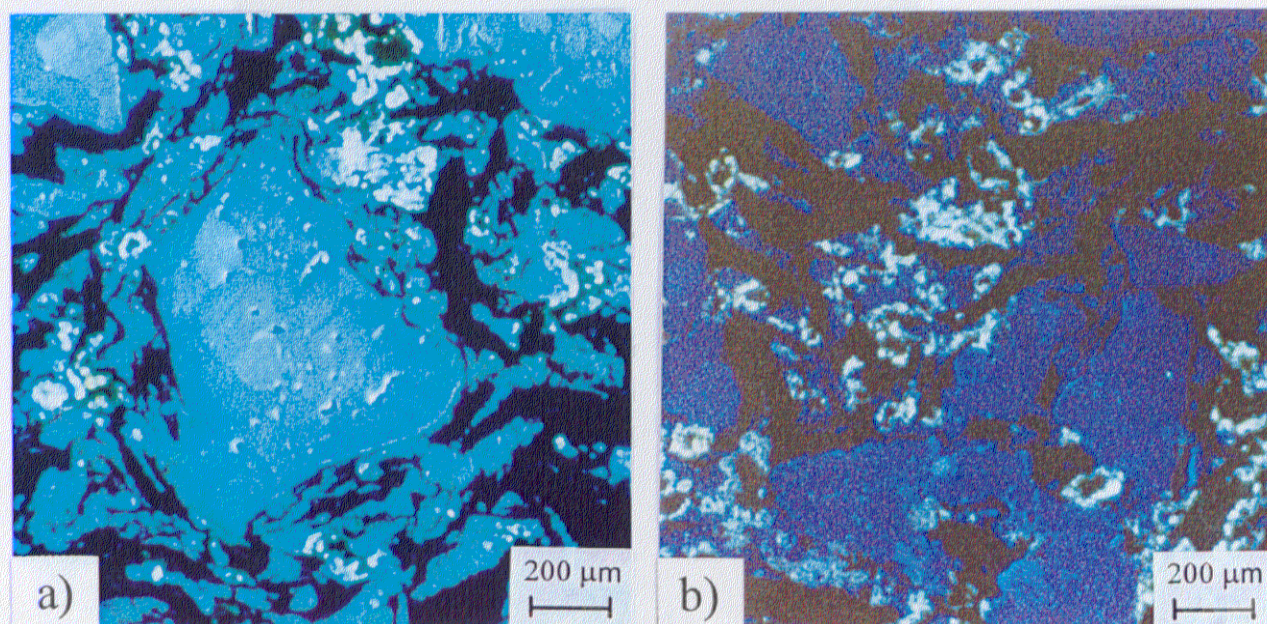


Figura 8.10. Micrografías (CL) características del interior de probetas de materiales de MgO-C-Al ensayadas a la temperatura de 1450°C.

a) Materiales con un contenido del 2-3% en masa de Al

b) Materiales con un contenido del 4-5% en masa de Al

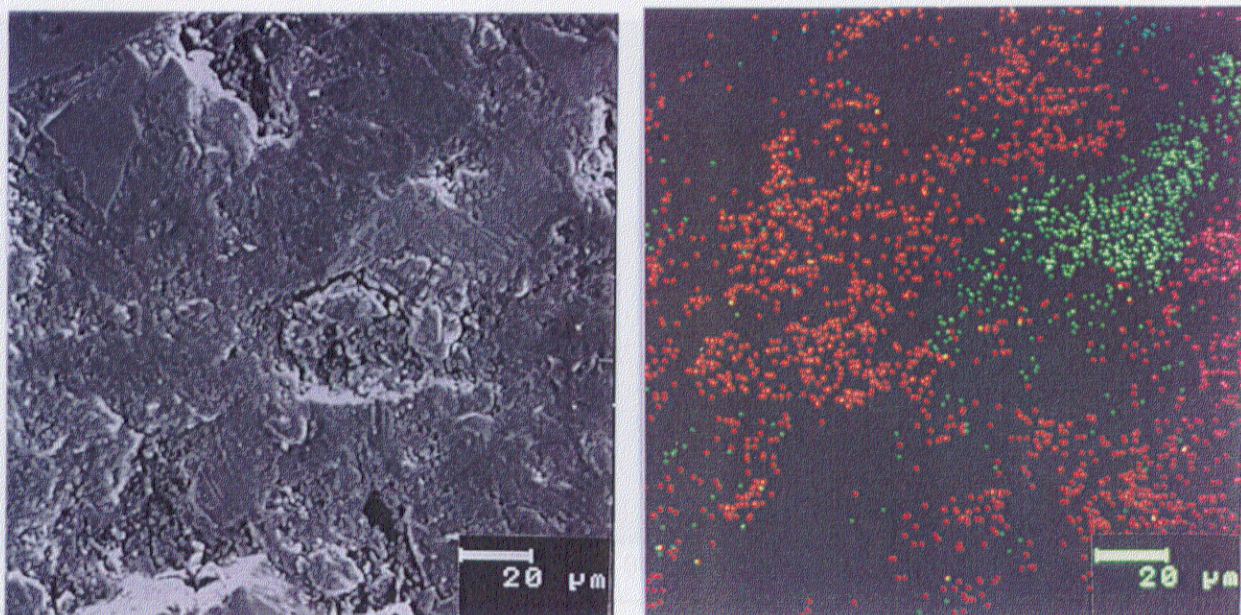


Figura 8.11. Micrografías (MEB) características del interior de las probetas de los materiales de MgO-C-Al. Cartografía realizada a la zona interna donde se observa la localización del Al (color verde) y del C (color rojo). Probeta del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) ensayada a la temperatura de 1000°C

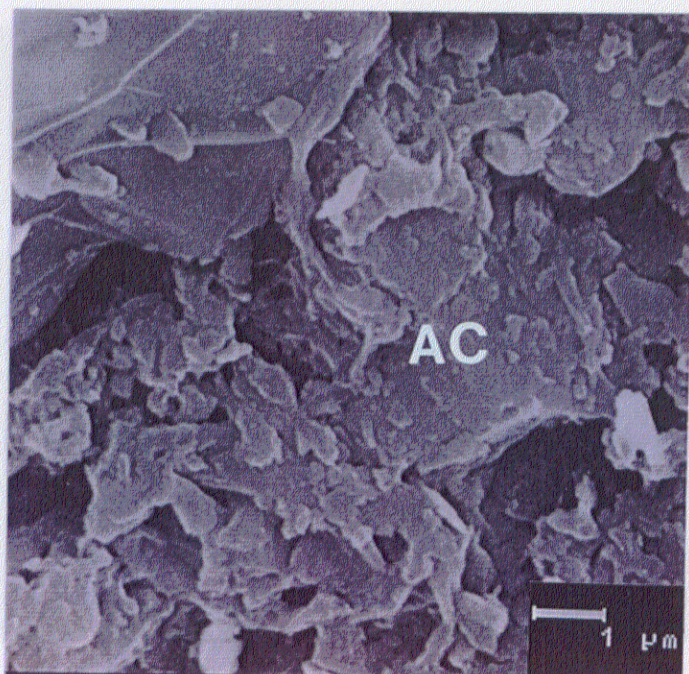


Figura 8.12. Micrografía (MEB) a mayores aumentos de la zona correspondiente a la cartografía donde se observa el Al_4C_3 (AC) formado en el interior. Probeta del material de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5) ensayada a la temperatura de 1000°C

Con el propósito de identificar y observar la microestructura del carburo de aluminio (Al_4C_3) se realizaron cartografías de los elementos Al y C del interior de las probetas por microscopía electrónica de barrido. La figura 8.11 muestra una de las micrografías obtenidas. En la figura 8.12 se muestra la micrografía (MEB) a mayores aumentos de la zona correspondiente a la cartografía de la figura 8.11 donde se observa la estructura tabular del Al_4C_3 (AC) y como está ligado al grafito.

8.1.3. Relación microestructura-estabilidad termodinámica

Resumiendo, se han realizado ensayos a distintas temperaturas y se han observado las mismas fases que se han visto en otros capítulos a las mismas temperaturas de tratamiento. A la única temperatura en la que no se tenía conocimiento de las nuevas fases que se formaban era a 1000°C . A esta temperatura se han identificado como fases nuevas Al_4C_3 en el interior de las probetas (figura 8.4) y MgAl_2O_4 de diferentes colores (figura 8.5) en la superficie, identificada por DRX (figura 8.3). Un hecho importante observado a esta temperatura es la presencia de Al tanto en el interior como en la superficie de las probetas (figuras 8.3-8.4).

En los ensayos realizados a 1000 y 1200°C no se observa la formación de la capa densa de magnesia sobre la superficie de las probetas como se observa en las micrografías realizadas por catodoluminiscencia (figuras 8.5-8.6), apareciendo una capa densa continua de magnesia en la superficie de todos los materiales a la temperatura de 1450°C (figura 8.7). En la tabla 8.I se muestran los espesores de la capa densa de magnesia formada a la temperatura de 1450°C , para todos los materiales estudiados. Esta capa densa de magnesia ha sido observada a esta misma temperatura y bajo condiciones atmosféricas idénticas en otros ensayos realizados en este mismo trabajo (capítulos 5, 6 y 7).

La capa densa continua de MgO observada en la superficie de las probetas en estos ensayos indica que la reducción carbotermal (reacción [1.6]) ha tenido lugar a la temperatura de 1450°C , en concordancia con lo observado en probetas ensayadas bajo idénticas condiciones que se mostró en el capítulo 5. Al igual que se dedujo en el capítulo 5

(apartado 5.4.) las cantidades de O_2 presentes en el gas saliente (~ 700 - 1400 ppm a $1450^\circ C$, del mismo orden que las medidas en el capítulo 5) son superiores a las que incorporaría el gas entrante (3 ppm), debido al mayor volumen del horno utilizado. Por ello, es de prever que las P_{O_2} sobre la superficie de las probetas sean del mismo orden que las detectadas en el gas saliente ($\sim 10^{-3}$ atm) y que por tanto, la reoxidación del Mg (g) ocurra sobre la superficie de las probetas.

La formación de la capa densa continua de MgO en la superficie de probetas tratadas a la temperatura máxima de $1450^\circ C$, ha sido observada por otros autores en probetas tratadas a esta misma temperatura en atmósfera de N_2 , Ar o CO (98-100, 102, 107).

La única reacción que conduce a la formación de Al_4C_3 es la reacción [1.8] (apartado 1.3.3.). Las presiones parciales de equilibrio de CO y O_2 teóricas, obtenidas a través de las constantes de equilibrio de las reacciones de descomposición del Al_4C_3 , donde intervienen el O_2 o el CO como gas reactivo (reacciones [1.11 y 1.12], apartado 1.3.3.), son: $P_{CO} \sim 10^{-8}$, 10^{-6} y 10^{-4} atm y $P_{O_2} \sim 10^{-32}$, 10^{-29} y 10^{-25} atm a las temperaturas de 1000, 1200 y $1450^\circ C$ respectivamente. Para presiones parciales mayores que las teóricas el Al_4C_3 no es estable. Dado que en la atmósfera del horno existen un margen de presiones parciales de CO de 0.5×10^{-2} - 3.3×10^{-2} atm a 1000 - $1450^\circ C$ y presiones parciales de $O_2 \sim 10^{-3}$ atm a las tres temperaturas, más elevadas que las correspondientes presiones parciales de equilibrio teóricas de CO y O_2 para la estabilidad del Al_4C_3 , esta fase no se forma en la superficie de las probetas bajo ninguna de las condiciones atmosféricas de trabajo utilizadas (figura 8.3). A partir de la discusión sobre la reducción carbotermal realizada en el capítulo 3, apartado 3.5.2., se había deducido que las condiciones más razonables a considerar a la hora de analizar lo que ocurría en el interior de las probetas eran las de sistema cerrado. En este caso en las zonas donde existen poros se tendría $P_{CO} \sim 0.32$ atm y $P_{O_2} \sim 10^{-18}$ atm, también superiores a las presiones de equilibrio teóricas para la estabilidad del Al_4C_3 . La presencia del Al_4C_3 en el interior de las probetas a las temperaturas de 1000 y $1200^\circ C$ indica que las condiciones $P_{CO} \sim 0.32$ atm y $P_{O_2} \sim 10^{-18}$ atm se cumplen únicamente en zonas muy localizadas en los poros y, en zonas donde la permeabilidad es alta, próximas a la superficie. Sin embargo deben existir zonas en la matriz en las cuales existen contactos entre el aluminio metal y el grafito, y donde se generan presiones parciales locales de CO y O_2 mucho menores

que las P_{CO} y P_{O_2} teóricas para la descomposición del Al_4C_3 ($P_{CO} \sim 10^{-8} - 10^{-6}$ atm y $P_{O_2} \sim 10^{-32} - 10^{-29}$ atm a 1000 y 1200°C respectivamente) y es en esas zonas de contacto donde el carburo de aluminio se forma. La desaparición del Al_4C_3 del interior de las probetas a la temperatura de 1450°C, puede estar relacionada con la reducción carbotermal (reacción [1.6]) que se produce en el interior de las probetas por toda la matriz, aún en zonas de contacto íntimo entre las distintas fases, generándose P_{CO} mayores que la presión parcial de equilibrio de CO ($P_{CO} \sim 10^{-4}$ atm) teórica para la descomposición del Al_4C_3 a la temperatura de 1450°C.

La formación de $MgAl_2O_4$ en el interior de las probetas tratadas a 1200 y 1450°C (figuras 8.9-8.10) parece estar directamente relacionada, como se dedujo en el capítulo 3 (apartado 3.5.2.), con la descomposición del Al_4C_3 ya que esta fase desaparece completamente del interior de las probetas a 1450°C (figura 8.4). Por tanto, la formación de la $MgAl_2O_4$ del interior puede deberse a cualquiera de las reacciones de descomposición del Al_4C_3 descritas en el apartado 1.3.3. (reacciones [1.9-1.14]). De acuerdo con la discusión realizada en el capítulo 3 (apartado 3.5.2.), las reacciones de formación de la $MgAl_2O_4$ en las que interviene CO como gas reactivo, ya sea de forma directa (reacción [1.10]) o con la formación de Al_2O_3 como fase intermedia (reacción [1.11]) y posterior reacción con la MgO (reacción [1.13]) son las responsables de la descomposición del Al_4C_3 en el interior de las probetas, y como consecuencia de ello, de la formación de la $MgAl_2O_4$ blanca del interior. Como se mencionó anteriormente, a la temperatura de 1200°C el Al_4C_3 se encuentra localizado en la matriz donde existen presiones parciales locales de CO más bajas que la correspondiente presión parcial de equilibrio teórica para la descomposición de dicho carburo ($P_{CO} = 10^{-4}$ atm) a esta temperatura. Teniendo en cuenta las mismas consideraciones sobre la localización de la $MgAl_2O_4$ blanca que en el caso del O_2 , el CO (g) necesario para que la reacción de descomposición del Al_4C_3 tenga lugar, no procede del exterior de las probetas. Como se dedujo en el capítulo 3, existen dos fuentes de producción de CO en el interior de las probetas: la oxidación del grafito por el aire ocluido en los poros y la reducción carbotermal de la magnesia (apartado 3.5.2.). El segundo proceso no tiene lugar hasta 1450°C pero, el CO originado en los poros a $T < 1200^\circ C$ puede fluir a través del material hacia lugares donde las características microestructurales -existencia de contactos Al_4C_3 -MgO- sean las adecuadas para la formación de la $MgAl_2O_4$ blanca. Por ello, en las

probetas tratadas a 1200°C (figura 8.9), en las que la reducción carbotermal no tiene lugar, la MgAl_2O_4 blanca es mucho más escasa que en las probetas tratadas a 1450°C (figura 8.10).

La formación de MgAl_2O_4 en la superficie de las probetas a las temperaturas de 1200 y 1450°C, ya ha sido discutida en el capítulo 3, siendo las reacciones [1.16 y 1.18], como reacciones directas de formación de dicha MgAl_2O_4 con la intervención de CO o O_2 como gas reactivo respectivamente y la reacción [1.19], como reacción indirecta con la formación del Al_2O_3 que reacciona posteriormente con la MgO a través de la reacción [1.13], las reacciones más favorables a través de las cuales debe tener lugar la formación de las distintas MgAl_2O_4 .

En este capítulo, se ha observado MgAl_2O_4 de colores en la superficie de las probetas a la temperatura de 1000°C. Este hecho indica que la formación de estas MgAl_2O_4 no tiene lugar a través del paso intermedio de la formación de la Al_2O_3 , ya que a pesar de que la reacción directa entre la Al_2O_3 y la MgO es termodinámicamente favorable desde temperatura ambiente, la cinética de dicha reacción es muy lenta y la formación de la MgAl_2O_4 a partir del Al_2O_3 y de la MgO sólo ha sido observada a temperaturas mayores a 1200°C (189), por tanto a la temperatura de 1000°C dicha reacción no ha tenido lugar y debería observarse Al_2O_3 en los materiales, fase que no ha sido identificada ni por catodoluminiscencia ni por DRX.

Las reacciones [1.16 y 1.18] son las reacciones propuestas a través de las cuales se forman las MgAl_2O_4 en la superficie desde temperaturas bajas (a partir de 1000°C), siendo más favorable para las presiones de CO y O_2 medidas en la atmósfera del horno, la reacción [1.18], como se dedujo en el capítulo 3 (apartado 3.5.2.).

El rango de temperaturas de formación y descomposición de las fases formadas en materiales con adición de Al observado en este capítulo, coincide con el rango de temperaturas a las cuales dichas fases han sido observadas por otros investigadores en la literatura (capítulo 1, apartado 1.3.3.).

8.1.4. Relación propiedades mecánicas-microestructura

La cantidad de porosidad de las probetas ensayadas a 1000 y 1200°C, determinada por análisis puntual puede estar ligeramente sobrevalorada debido a la descomposición parcial del Al_4C_3 durante el proceso de pulido pero, en cualquier caso, no es posible establecer en los materiales de MgO-C-Al una relación directa Módulo de elasticidad-porosidad, como en el caso de los de MgO-C (figura 7.6). En el margen de temperaturas de 1000-1200°C, el Módulo de elasticidad de estos materiales permanece prácticamente constante o aumenta (figura 8.1) mientras que la cantidad de porosidad aumenta en todos ellos (tabla 8.1). únicamente en las probetas ensayadas a 1450°C, el aumento de porosidad va acompañado de una disminución en el Módulo de elasticidad.

El mantenimiento o aumento de los valores de E en probetas ensayadas a 1000 y 1200°C puede ser debido a las nuevas fases que se forman en el interior de las probetas a estas temperaturas. El Al_4C_3 es una fase ligante como se puede observar en la figura 8.12, donde el Al_4C_3 tiene forma de tabloncillos y está unido a las fases que lo rodean y, puede dar lugar a un aumento de los valores de E.

El Módulo de elasticidad del Al_4C_3 no se conoce, debido a que es una fase inestable en contacto con la humedad pero, será parecido al de los carburos metálicos que son un orden de magnitud superior que el de los metales y, por tanto, la formación de Al_4C_3 con un E ($\sim 230 \text{ GN/m}^2$) mucho mayor que el de las fases a las que sustituye en los materiales de MgO-C-Al , por un lado al Al ($E = 69 \text{ GN/m}^2$) y por otro al grafito ($E = 20-27 \text{ GN/m}^2$) puede dar lugar a un aumento de los valores de E.

En el margen de temperaturas 1000-1200°C se va formando Al_4C_3 , cuya cantidad puede aumentar con el incremento de la temperatura ya que en las probetas ensayadas a 1000°C se sigue observando Al metal y posiblemente, pueda aumentar también la cantidad de Al_4C_3 con el incremento del contenido de Al metal. En los materiales con mayor contenido de Al, la transformación de este metal a Al_4C_3 puede tardar más en tener lugar y por eso se observa un incremento en los valores del Módulo de elasticidad en el rango de temperaturas 1000-1200°C. El material C-88-C-12-2.5 es un material muy heterogéneo

(figura 2.28, apartado 2.2.3.3.) y muestra el valor de E más bajo a 1000°C , mientras que a 1200°C presenta un Módulo de elasticidad del mismo orden que el resto de los materiales con igual contenido en aluminio (figura 8.1.a). Este incremento de los valores de E , siendo la pendiente muy acusada, puede estar relacionado con que a 1000°C no se ha formado gran cantidad de Al_4C_3 porque la reacción sea más lenta que en el resto de los materiales. El material C-88-C-12-5 es de la misma familia que el material C-88-C-12-2.5 (apartado 2.2.3.3.) y presenta el mismo comportamiento que éste último (figura 8.1.b). El resto de los materiales con igual contenido en Al que el material C-88-C-12-5 (figura 8.1.b) muestran un incremento de los valores de E igual que el material C-88-C-12-5 en el margen de temperaturas $1000\text{-}1200^{\circ}\text{C}$, siendo la pendiente más suave (figura 8.1.b). El material C-88-C-12-5 muestra sin embargo, un mayor porcentaje en porosidad, en el intervalo de temperaturas $1000\text{-}1200^{\circ}\text{C}$, que el resto de los materiales con similar contenido en aluminio (tabla 8.I) por tanto, el aumento de E tan acusado no puede estar relacionado con la porosidad. Este fenómeno puede estar relacionado con el tamaño de los granos del aluminio. Los materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5 presentan un tamaño de los granos de Al $\sim 30\text{-}300\ \mu\text{m}$ (apartado 2.2.3.3.), siendo el tamaño de los granos gruesos superior al resto de los materiales ($\sim 30\text{-}200\ \mu\text{m}$, apartado 2.2.3.), exceptuando a los materiales D-85-D-12-2.5 y D-90-D-10-2.5. Este mayor tamaño de grano del Al puede retrasar la reacción de formación del Al_4C_3 en el rango de temperaturas $1000\text{-}1200^{\circ}\text{C}$ y por este motivo se observa un incremento muy acusado de los valores de E en este rango de temperaturas en los materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5.

Los materiales de la familia D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5, muestran una disminución de los valores del Módulo de elasticidad en el rango de temperaturas $1000\text{-}1200^{\circ}\text{C}$. El tamaño de los granos de aluminio en estos materiales es del orden de $30\text{-}700\ \mu\text{m}$ (apartado 2.2.3.4.), mucho mayor que el del resto de los materiales. Las fases observadas en esta familia de materiales y en el resto de los materiales estudiados son idénticas en el rango de temperaturas $1000\text{-}1200^{\circ}\text{C}$ (figuras 8.8-8.9) por tanto, la diferencia encontrada en los valores del Módulo de elasticidad puede estar relacionada con que para tamaños de granos gruesos de Al, al fundir a la temperatura de 659.7°C , parte reacciona con las fases cercanas a dicho grano, y el resto del Al (l) fluye por la microestructura formando Al_4C_3 o MgAl_2O_4 en otras zonas del material, dejando huecos grandes que dan lugar a una

mayor degradación del material y por este motivo los valores del Módulo de elasticidad pueden disminuir en el rango de temperaturas 1000-1200°C.

Los valores del Módulo de rotura tienen el mismo comportamiento que E, incluso aumentan más, en el rango de temperaturas 1000-1200°C. Observando las micrografías obtenidas por MEB, el Al_4C_3 presenta una estructura tabular y está ligado a las distintas fases. Por tanto, el aumento en los valores del Módulo de rotura puede tener lugar no sólo por el aumento de los valores del Módulo de elasticidad debido a la formación de una fase con elevado E, sino también, por el incremento de la energía de fractura (ecuación [6.1], apartado 6.2.), debido a que la propagación de la grieta en las probetas del material sea más tortuosa por la presencia de estos enlaces.

A la temperatura de 1450°C los valores de E disminuyen para todos los materiales. Este fenómeno puede estar relacionado con la desaparición del Al_4C_3 del interior. Si bien la MgAl_2O_4 densa tiene un valor del Módulo de elasticidad del mismo orden que el de los carburos metálicos ($\sim 238 \text{ GN/m}^2$) la morfología de la MgAl_2O_4 formada en el interior de las probetas es porosa, por tanto debe poseer un valor más bajo de E que la MgAl_2O_4 densa. Además no presenta estructura tabular como el Al_4C_3 , por lo tanto no actúa como enlace entre las distintas fases.

Los valores del Módulo de rotura a 1450°C no disminuyen como los valores del Módulo de elasticidad. Este fenómeno se debe, como se vio en el capítulo 6, a la cicatrización de los defectos críticos responsables de la fractura de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al debido a la formación de la capa densa de MgO (figura 8.7).

Resumiendo, los valores de E de los materiales de MgO-C-Al aumentan en el rango de temperaturas 1000-1200°C debido a la formación del Al_4C_3 que actúa de enlace cerámico y disminuye en el rango de temperatura 1200-1450°C por la descomposición del Al_4C_3 del interior de las probetas. Los valores del MDR aumentan al aumentar la temperatura de ensayo. Este aumento de los valores del MDR en el rango de temperaturas 1000-1200°C viene determinado por la formación del Al_4C_3 que tiene un doble efecto sobre los valores de este parámetro. Por un lado, aumentan los valores de Módulo de elasticidad y esto implica

un aumento de los valores del Módulo de rotura y por otro, la presencia de esta fase da lugar a un incremento de la energía de fractura del material y como consecuencia a un incremento de los valores del Módulo de rotura. El aumento de los valores del MDR a la temperatura de 1450°C está determinado por la cicatrización de los defectos responsables de la fractura de los materiales de MgO-C-Al debido a la formación de la capa densa de MgO.

8.2. INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN ALUMINIO Y EN GRAFITO

Como se ha visto en el apartado anterior, la presencia de Al da lugar a la formación de nuevas fases que influyen en los valores del Módulo de rotura y del Módulo de elasticidad. Sin embargo, no se conoce cómo puede afectar a estos parámetros el contenido en grafito. Esta fase puede modificar los valores del Módulo de rotura y Módulo de elasticidad, debido a la degradación que sufren las probetas durante los tratamientos térmicos, por la oxidación del grafito y la reducción carbotermal. Además es una fase con un Módulo de elasticidad bajo (20-27 GN/m²) y una energía de fractura alta (79). Por último, se puede originar una densificación del material a alta temperatura debido al efecto de las dilataciones diferenciales de las distintas fases. Esta densificación del material, debida a la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica entre las distintas fases, da lugar a un aumento de los valores de E porque se cierran poros y grietas. Este efecto sobre los valores de E ha sido observado por G.R. Rigby en otro tipo de materiales refractarios (198-199) (apartado 6.2.2.). Con este estudio se pretende conocer cómo influye el contenido en aluminio, por la formación de fases durante el tratamiento y la influencia, por otro lado, del contenido en grafito en los valores del Módulo de rotura y Módulo de elasticidad de materiales de MgO-C-Al.

En primer lugar, se realiza un estudio de la influencia del contenido en aluminio metálico o en grafito sobre los valores del Módulo de rotura (MDR) y del Módulo de elasticidad (E) a elevada temperatura obtenidos en sistemas modelos donde la microestructura de los materiales es idéntica y la única diferencia es el contenido en aluminio o en grafito.

En segundo lugar, se realiza un estudio comparativo de los resultados obtenidos en el sistema modelo con los obtenidos al estudiar todos los materiales en conjunto, para determinar si los efectos del Al y el grafito en los valores del MDR y de E son dominantes sobre el resto de las características microestructurales. Se realizaron ensayos a temperatura ambiente de probetas de 6 materiales en concreto (B-85-B-15-2.5, E-85-E-15-2.5, E-85-E-15-5, E-93-E-7-5, F-88-E-12-5 y G-88-E-12-5) para estudiar a dicha temperatura la influencia de los respectivos contenidos en aluminio o en grafito sobre los valores del MDR y de E.

8.2.1. Influencia del contenido en aluminio

8.2.1.1. Sistema modelo

Nominalmente, existían dos familias de materiales con las mismas materias primas e idéntico proceso de fabricación, donde la única diferencia era el contenido en Al. En el capítulo de caracterización se vio que los materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5, en principio de la misma familia, no presentaban iguales características microestructurales (apartado 2.2.3.3.) y el contenido en grafito variaba ligeramente de un material a otro (tabla 2.VI, apartado 2.2.2.2.). Por este motivo, esta familia de materiales no se utilizó como sistema modelo en este estudio. La familia de materiales E-85-E-15-0, E-85-E-15-2.5 y E-85-E-15-5 presentan, como se vio en el capítulo de caracterización (apartado 2.2.3.5.), características microestructurales iguales e igual porosidad inicial, que es un factor fundamental que afecta a los valores de E, como se discutió en la introducción (ecuación [1.23], apartado 1.4.1.1.). Además la evolución de la porosidad con la temperatura para ambos materiales es similar. Por tanto se tiene un sistema modelo con tres materiales con idénticas características microestructurales que sólo se diferencian en el contenido de aluminio. El estudio realizado en este apartado está basado en esta familia de materiales.

En la figura 8.13 se muestran los valores de E (a) y del MDR (b) en función del contenido de aluminio a las tres temperaturas de tratamiento para este sistema.

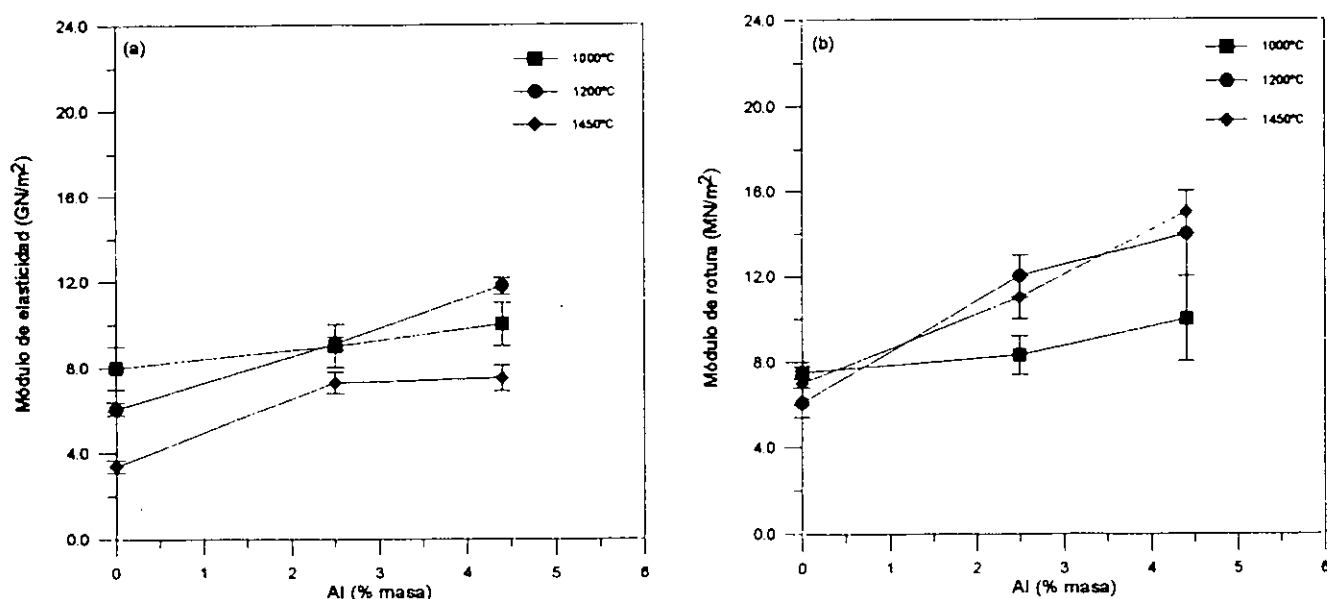


Figura 8.13. Valores del Módulo de elasticidad y del Módulo de rotura de probetas de la familia de materiales que constituyen el sistema modelo en función del contenido en Al. (a) Valores de E, (b) valores del MDR

Los valores del Módulo de elasticidad a la temperatura de 1000°C no aumentan con el contenido de aluminio (figura 8.13). Este fenómeno puede estar relacionado con el hecho de que a esta temperatura existe Al en la microestructura de los materiales y sólo se han formado trazas de Al_4C_3 (figura 8.4). No se han formado prácticamente nuevas fases y el contenido de aluminio no afecta en los valores del Módulo de elasticidad, ya que se ha observado que el Al sustituye a la MgO en los refractarios de MgO-C-Al y ambas fases muestran valores de E similares ($E = 69 \text{ GN/m}^2$ para el Al y $E \sim 40\text{-}70 \text{ GN/m}^2$ para la MgO) y por tanto, los valores de E no aumentan a la temperatura de 1000°C.

A 1200°C se observa una tendencia a aumentar los valores de E con el incremento del contenido de aluminio (figura 8.13). En los difractogramas realizados a las probetas ensayadas a esta temperatura (figura 8.4) se observa la formación de Al_4C_3 y trazas de MgAl_2O_4 , pero no se observa Al. Esto indica que todo el aluminio ha reaccionado dando Al_4C_3 . Como se dedujo en el apartado anterior, la formación de nuevas fases durante los tratamientos térmicos pueden ser las responsables del aumento o disminución de los valores del Módulo de elasticidad. En particular, la presencia de Al_4C_3 en la estructura aumenta los

valores del Módulo de elasticidad porque actúa como enlace entre las fases (figura 8.12) y además porque es una fase con elevado E, casi un orden de magnitud superior al del Al metal, como se discutió anteriormente (apartado 8.2.4.). De hecho se ve que el Módulo de elasticidad aumenta si el contenido en aluminio aumenta, que puede estar relacionado con una mayor formación de Al_4C_3 en las probetas de los materiales con mayor contenido de aluminio.

Los valores del Módulo de elasticidad a 1450°C solamente son sensibles a la presencia o no de Al pero no al mayor contenido de aluminio en la microestructura de las probetas. Los valores del Módulo de elasticidad disminuyen en el rango de temperaturas $1200\text{-}1450^\circ\text{C}$ debido a la descomposición del Al_4C_3 formando MgAl_2O_4 . Además los valores de E para los dos materiales con Al son iguales lo que demuestra que una mayor o menor cantidad de MgAl_2O_4 formada en el interior de las probetas no afecta a los valores de E de los materiales. En las probetas de materiales sin aluminio, los valores de E disminuyen con el incremento de la temperatura. En estos materiales no se forman nuevas fases y la única interfase de unión entre la MgO y el grafito es el carbón residual que al desaparecer vía reacción [1.4] y/o [1.6] genera una estructura débil y por tanto los valores de E disminuyen. En las probetas de materiales con Al, los valores de E disminuyen en el rango de temperaturas $1200\text{-}1450^\circ\text{C}$. Este fenómeno está relacionado, como se discutió en el capítulo 3 (apartado 3.6.2.), con el hecho de que a 1450°C desaparece el Al_4C_3 que actúa como fase cerámica ligante en estos materiales y el material se debilita a esta temperatura y por tanto, los valores de E disminuyen, ya que una vez desaparecida la fase cerámica, aparece el papel del carbón residual como determinante de los valores de E. Sin embargo, los valores de E de probetas de los materiales con Al ensayadas a 1450°C son más elevados que los de probetas sin Al, este fenómeno puede estar relacionado con el hecho de que en la reacción de formación de la MgAl_2O_4 , se forma C como producto que actuará como ligante.

Los valores del MDR aumentan ligeramente a la temperatura de 1000°C con el incremento del contenido en aluminio. El comportamiento es distinto al observado en los valores de E a esta misma temperatura. Este hecho puede estar relacionado por un lado con que a esta temperatura el Al está en estado líquido y puede dar lugar a fenómenos plásticos durante la fractura que implicaría un aumento de la energía de fractura en estos materiales.

Por otro, la MgAl_2O_4 superficial puede tener un efecto cicatrizante en lo que se refiere a los defectos críticos responsables de la fractura en estos materiales, como se dedujo de los ensayos realizados en probetas ensayadas bajo condiciones elevadas de O_2 (capítulo 5).

A la temperatura de 1200°C , los valores del MDR aumentan con el contenido de aluminio al igual que los valores de E . Este fenómeno puede estar relacionado, considerando la relación existente entre el MDR y E en el margen de comportamiento lineal (ecuación [6.1], apartado 6.2.) por un lado, con el aumento de los valores de E a esta temperatura, debido a la presencia del Al_4C_3 que es un material con elevado Módulo de elasticidad y que actúa como enlace (figura 8.12), ya discutido anteriormente. Por otro, a que la energía de fractura aumente debido a, como se mencionó anteriormente, la microestructura que presenta el Al_4C_3 , que al formar enlace cerámico, dificulta la propagación de la grieta y, por último, puede estar relacionado con el posible efecto cicatrizante en lo que se refiere a los defectos críticos responsables de la fractura en estos materiales por parte de la MgAl_2O_4 superficial.

A 1450°C , los valores del Módulo de rotura aumentan, comportamiento opuesto al que se observó en los valores de E a esta temperatura. Este fenómeno puede relacionarse con el efecto cicatrizante de la capa densa de MgO . El mayor aumento en materiales con mayor contenido en aluminio, puede relacionarse con la existencia de un efecto mayor de la capa densa por la formación de una capa de mayor espesor.

Resumiendo, en materiales con características microestructurales iguales, los valores de E aumentan con el incremento del contenido en Al sólo a la temperatura de 1200°C relacionado directamente con la formación del Al_4C_3 en el interior del material a esta temperatura mientras que, el MDR aumenta con dicho incremento del contenido en Al para todas las temperaturas de ensayo (1000 , 1200 y 1450°C), como consecuencia del efecto cicatrizante de la MgAl_2O_4 superficial a baja temperatura y a la MgAl_2O_4 superficial más la capa densa de MgO a 1450°C . A la temperatura de ensayo de 1200°C se suma al efecto cicatrizante por parte de la MgAl_2O_4 , la presencia del Al_4C_3 que aumenta los valores de E y de la energía de fractura.

8.2.1.2. Conjunto de materiales

En las figuras 8.14-8.17 se muestran los valores de E (a) y del MDR (b) en función del contenido en aluminio a temperatura ambiente (TA) (figura 8.14) y a las temperaturas de 1000°C (figura 8.15), 1200°C (figura 8.16) y 1450°C (figura 8.17).

A temperatura ambiente, no se observa ninguna dependencia de los valores de E (figura 8.14.a) y del MDR (figura 8.14.b) con el incremento del contenido en aluminio. La no dependencia de E con el contenido de Al está relacionado con el hecho de que el Al que se introduce en el material sustituye a la MgO y ambos materiales tienen similares valores de E ($\sim 70 \text{ GN/m}^2$). En la figura 8.14.a se observa que el material E-93-E-7-5 presenta los valores más elevados del Módulo de elasticidad, que puede estar relacionado con el hecho de que es el material que presenta menor porosidad a temperatura ambiente ($2.5 \pm 0.1\% \text{ vol}$, tabla 2.IV, apartado 2.2.1.) de todos los materiales ($2.6\text{-}3.7\% \text{ vol}$, tabla 2.IV, apartado 2.2.1.). El valor tan elevado de E que presenta este material también puede estar relacionado con el contenido de grafito (7% en masa), muy inferior al contenido del resto de los materiales (12-15% en masa). El grafito posee un E de $20\text{-}27 \text{ GN/m}^2$ que es un valor más bajo que el de la MgO o el Al ($\sim 70 \text{ GN/m}^2$), por tanto un contenido de grafito menor, daría lugar a un incremento de los valores de E (ecuaciones [1.21-1.22], apartado 1.4.1.1).

Los valores del MDR a TA (figura 8.14.b) no muestran ninguna dependencia con el contenido de aluminio, igual que ocurriría con los valores de E. En la figura 8.14.b se observa que el material B-85-B-15-2.5 muestra los valores más bajos del Módulo de rotura, que puede estar relacionado con el defecto crítico de mayor tamaño que muestra este material respecto al resto de materiales. Este defecto crítico viene dado por el tamaño de los granos gruesos de MgO. El material B-85-B-15-2.5 posee un tamaño de grano grueso de MgO de 7.5 mm (apartado 2.2.3.2.) más alto que el del resto de los materiales $\sim 4.5\text{-}6.5 \text{ mm}$ (apartado 2.2.3.). El material E-93-E-7-5 que presentaba el valor de E más elevado, sin embargo presenta un valor del MDR que está en la media (figura 8.14.b). Este material presenta un tamaño de defecto crítico situado en la media de todos los materiales (5.5 mm, apartado 2.2.3.5.). El por qué dicho material presenta un valor del MDR situado en la media

de todos los materiales y sin embargo muestra el valor de E más alto puede estar relacionado con el hecho de que la energía de fractura disminuya debido a que posee un contenido en grafito menor (79) y de acuerdo a la ecuación [6.1] (apartado 6.2.), el valor del MDR disminuye si disminuye el valor de la energía de fractura.

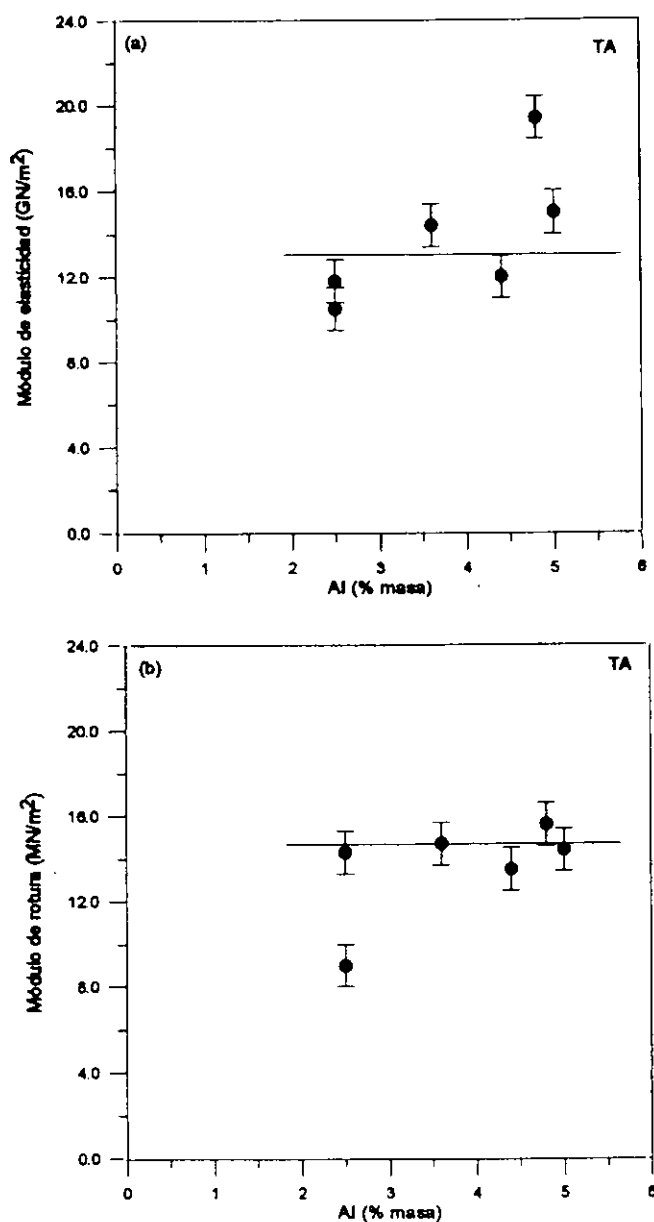


Figura 8.14. Valores del Módulo de elasticidad y del Módulo de rotura de probetas de materiales de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5, E-85-E-15-2.5, E-85-E-15-5, E-93-E-7-5, F-88-E-12-5 y G-88-E-12-5) ensayadas a temperatura ambiente en función del contenido en Al. (a) Valores de E, (b) valores del MDR

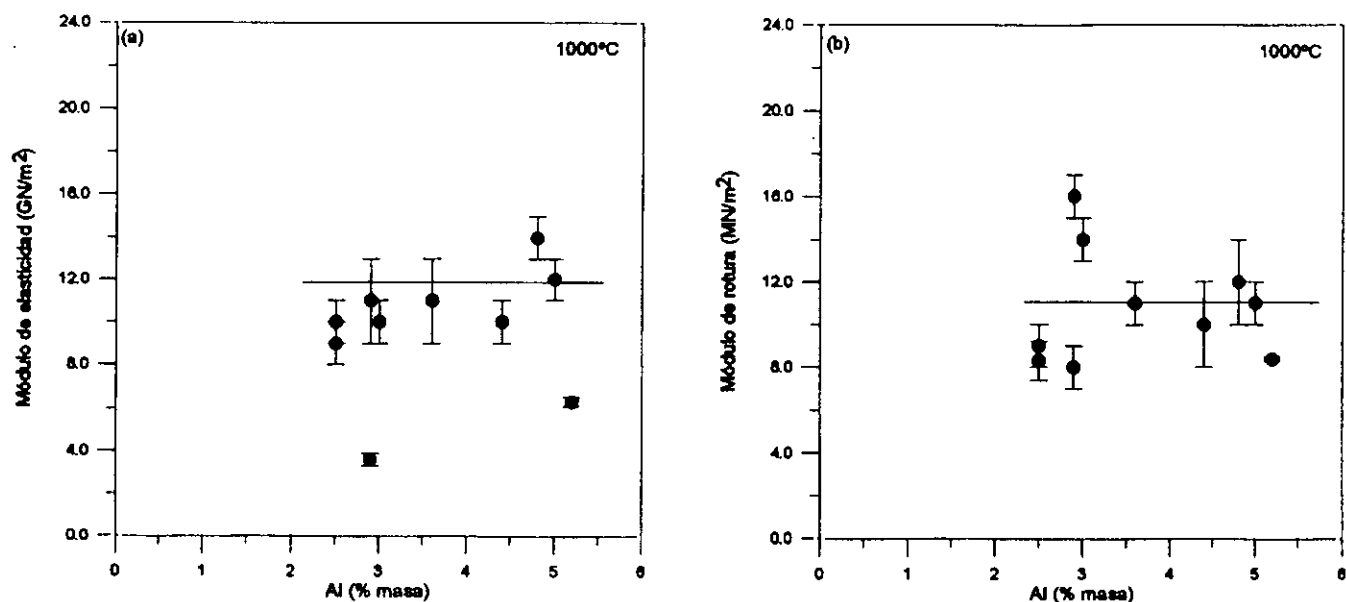


Figura 8.15. Valores del Módulo de elasticidad y del Módulo de rotura de probetas de todos los materiales de MgO-C-Al ensayadas a la temperatura de 1000°C en función del contenido en Al. (a) Valores de E, (b) valores del MDR

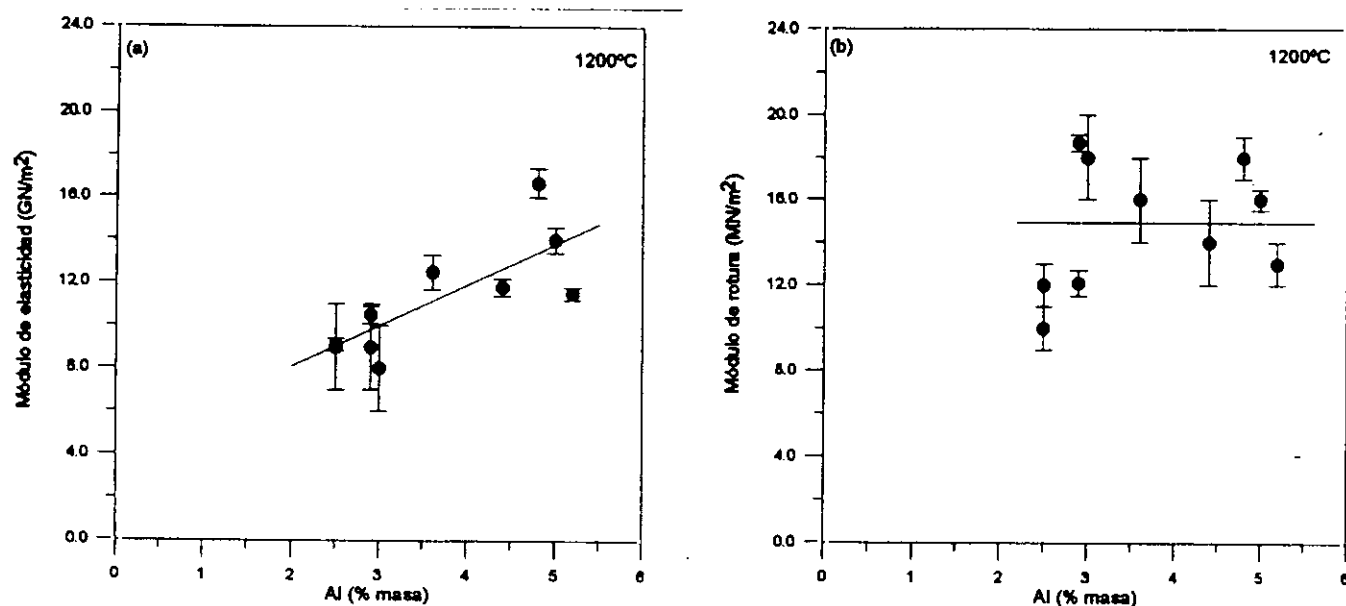


Figura 8.16. Valores del Módulo de elasticidad y del Módulo de rotura de probetas de todos los materiales de MgO-C-Al ensayadas a la temperatura de 1200°C en función del contenido en Al. (a) Valores de E, (b) valores del MDR

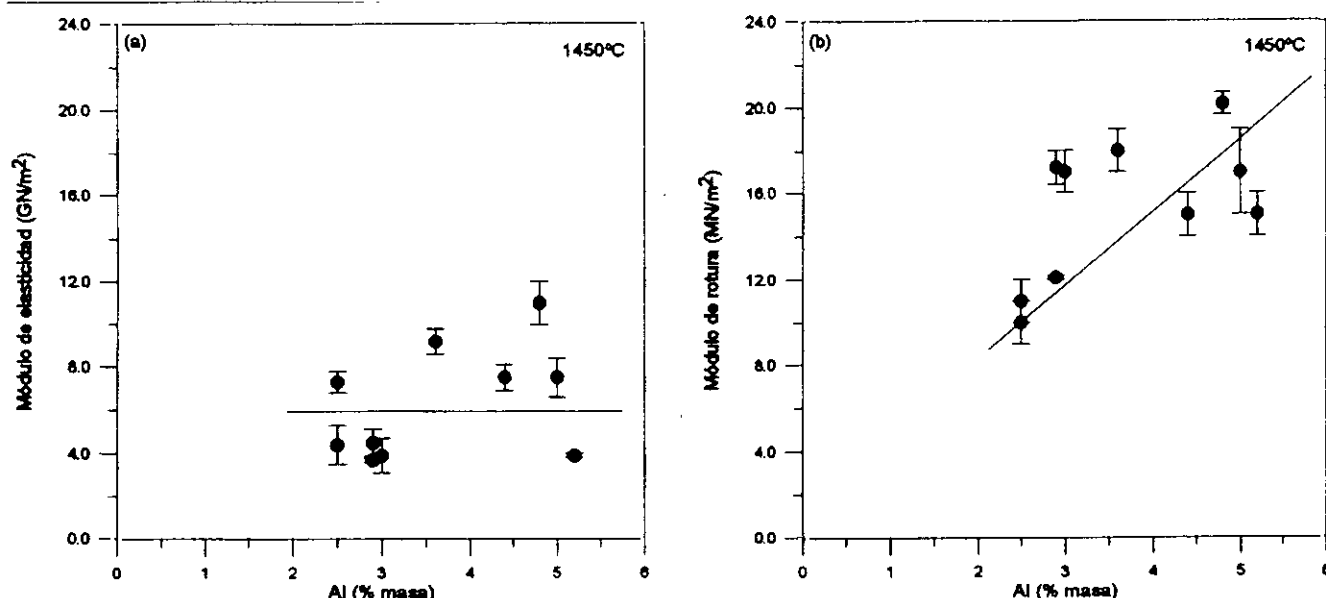


Figura 8.17. Valores del Módulo de elasticidad y del Módulo de rotura de probetas de todos los materiales de MgO-C-Al ensayadas a la temperatura de 1450°C en función del contenido en Al. (a) Valores de E, (b) valores del MDR

A la temperatura de ensayo de 1000°C, no se observa ninguna dependencia de los valores de E (figura 8.15.a) con el incremento del contenido en aluminio, al igual que ocurría en el sistema modelo (figura 8.13.a, apartado 8.3.1.1.). Tampoco se observa ninguna dependencia de los valores del MDR (figura 8.15.b) con el incremento del contenido en Al. Este comportamiento en cuanto a los valores del MDR no coincide con el observado en el sistema modelo (figura 8.13.b, apartado 8.3.1.1.). El material E-93-E-7-5, mostraba valores de E a TA superiores a la tendencia general, sin embargo, a 1000°C no presenta valores de E más elevados que el resto de los materiales. Este hecho podría deberse a un aumento de la porosidad de este material durante el tratamiento térmico, pero el porcentaje de porosidad que presenta es ligeramente inferior a la media ($4.0 \pm 0.2\%$ vol, frente a 4.0-5.3% vol, tabla 8.I, apartado 8.2.2.). La diferencia de comportamiento encontrado en este material respecto a los valores de E a TA y a 1000°C podría estar relacionado con el efecto de las dilataciones diferenciales de las distintas fases a la temperatura de 1000°C. Esta diferencia entre los coeficientes de dilatación origina una densificación del material a elevada temperatura, ya discutida anteriormente. Un contenido en grafito menor, como es el caso del material E-93-E-7-5, podría dar lugar a una menor densificación del material y a una

disminución en los valores de E. En la gráfica 8.15.a se observan dos materiales que presentan valores más bajos de E que el resto, que corresponden a los materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5. El material C-88-C-12-2.5 era muy heterogéneo como se mostró en la caracterización microestructural realizada en el capítulo 2 (figuras 2.27.a y 2.28, apartado 2.2.3.3.) y con una porosidad inicial elevada ($3.3 \pm 0.2\%$ vol, tabla 2.IV, apartado 2.2.1.). Este mismo material presenta una porosidad a 1000°C del mismo orden que la media ($4.5 \pm 0.3\%$ vol) por tanto, el que este material presente valores de E inferiores a la tendencia general está relacionado con los defectos de su microestructura como son los huecos observados en su estructura a TA (figura 2.28, apartado 2.2.3.3.) que pueden ser factores determinantes en los valores de E porque son zonas donde no existen enlaces entre las fases. Además estas zonas pueden absorber las dilataciones diferenciales de las distintas fases no produciéndose una densificación de las probetas. El material C-88-C-12-5 era, sin embargo, un material más homogéneo (figura 2.27.b), pero presenta los valores de porosidad más elevados tanto a temperatura ambiente ($3.5 \pm 0.1\%$ vol, tabla 2.IV, apartado 2.2.1.) como a 1000°C ($5.3 \pm 0.2\%$ vol, tabla 8.I, apartado 8.2.2.) por tanto el que dicho material presente valores de E más bajos que la tendencia general está relacionado con la elevada porosidad que presenta.

Los valores del MDR a 1000°C (figura 8.15.b) no presentan dependencia con el contenido de aluminio, igual que ocurría con los valores de E (figura 8.15.a). Sin embargo, si existía una tendencia a aumentar los valores del MDR con el contenido de Al en el sistema modelo (figura 8.13.b). En la figura 8.15.b se observan materiales que se salen de la tendencia general tanto por encima como por debajo. Los materiales que presentan valores del MDR menores a la tendencia general son los materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5, que tienen tamaños de defecto crítico iguales a la media de todos los materiales, por tanto, el valor del MDR más bajo que presenta está directamente relacionado con el valor tan bajo de E que presentan, como se vio en la figura 8.15.a. El material B-85-B-15-2.5 sigue mostrando valores más bajos que la tendencia general y está relacionado, como se dijo anteriormente, al mayor tamaño de defecto crítico que presenta. Los materiales que presentan valores del MDR más altos que la tendencia general son los materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5 lo que está relacionado con el hecho de que presentan los tamaños de defecto crítico menores (4 mm, apartado 2.2.3.4.). No se observa un aumento del MDR con el

contenido de Al, como ocurría en el sistema modelo que podría estar relacionado a fenómenos plásticos durante la fractura debido a la presencia del Al en estado líquido que implicaría un aumento de la energía de fractura de estos materiales. El efecto de las características microestructurales de los materiales es superior a este efecto del Al, de acuerdo con los resultados del sistema modelo en el que se veía que este fenómeno era de poca intensidad.

A la temperatura de ensayo de 1200°C, se observa un aumento significativo en los valores de E con el incremento del contenido en aluminio (figura 8.16.a), igual que ocurría en el sistema modelo (figura 8.13.a, apartado 8.3.1.1.). Sin embargo no existe ninguna dependencia de los valores del MDR con el incremento del contenido en Al (figura 8.16.b). Este comportamiento en cuanto a los valores del MDR no coincide con el observado en el sistema modelo (figura 8.13.b, apartado 8.3.1.1.) en el cual se veía un aumento de los valores del MDR con el incremento del contenido de Al. Respecto a los valores de E (figura 8.16.a) se observa un material que presenta valores más elevados y otro que presentan valores más bajos a la tendencia general. El material que presenta valores más elevados de E es el material E-93-E-7-5. Un comportamiento similar fue observado al analizar los valores de E a temperatura ambiente (figura 8.14.a) pero no a la temperatura de 1000°C (figura 8.15.a), relacionado con el contenido en grafito y con el efecto de las dilataciones diferenciales de las fases a alta temperatura. El aumento que vuelve a experimentar dicho material está relacionado con la baja porosidad que presenta este material a 1200°C ($4.8 \pm 0.2\%$ vol, tabla 8.I, apartado 8.2.2.) menor que la del resto de los materiales ($5.1-6.3\%$ vol, tabla 8.I, apartado 8.2.2.). La porosidad tan baja que presenta está relacionada con que a temperatura ambiente muestra también el valor más bajo de porosidad, por tanto el material presenta una menor permeabilidad y los procesos que degradan a los materiales de MgO-C-Al en términos de porosidad hasta 1200°C, que son la oxidación del carbón residual y del grafito (reacción [1.4]), se retardan. El material que presenta valores de E más bajos que los de la tendencia general es el material C-88-C-12-5. Este fenómeno está relacionado con el mayor porcentaje en porosidad que muestra dicho material ($6.3 \pm 0.3\%$ vol, tabla 8.I, apartado 8.2.2.) por tanto, en este material ocurre lo contrario que para el material E-93-E-7-5. Una mayor porosidad a temperatura ambiente implica mayor porosidad a 1200°C que da lugar a una mayor permeabilidad del material y quizá a una

mayor degradación de las probetas por los procesos de degradación descritos anteriormente. El efecto de la formación del Al_4C_3 , que se vio era responsable del aumento en los valores de E a 1200°C (apartado 8.2.3.) es determinante ya que, a pesar de las diferencias microestructurales, el Al_4C_3 sigue teniendo un efecto fuerte sobre los valores de E . Este efecto es muy fuerte y está de acuerdo con lo observado al analizar el sistema modelo (figura 8.13.a).

Los valores del MDR a 1200°C (figura 8.16.b) no muestran ninguna dependencia con el incremento del contenido de Al. En esta figura se observa mucha dispersión en los valores del MDR y no se observa claramente qué materiales se salen de la tendencia general. De hecho para un mismo material las dispersiones en los valores del MDR encontradas son de hasta $\pm 2 \text{ MN/m}^2$ a 1200°C frente a $\pm 1 \text{ MN/m}^2$ a TA, 1000 y 1450°C . Los materiales con valores del MDR por encima de la tendencia general, mostraban valores de E más bajos y los materiales con valores del MDR por encima de la tendencia general, mostraban los valores de E más altos. Los dos materiales con menor tamaño de defecto crítico (D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5) están situados por encima de la tendencia general. En el sistema modelo se vieron como factores del aumento del MDR: el aumento de los valores de E , un aumento de la energía de fractura debido a la formación del Al_4C_3 o por cicatrización de la MgAl_2O_4 superficial. Sin embargo al analizar todos los materiales en conjunto, los valores del MDR no aumentan al igual que ocurría en el sistema modelo. A estas temperaturas parece importante el fenómeno de la cicatrización por la MgAl_2O_4 superficial. Esta MgAl_2O_4 aparece como partículas aisladas, con diferentes tamaños y localizadas por distintas zonas dependiendo del material, por tanto la efectividad de la MgAl_2O_4 superficial es muy variable. En este aspecto hay que tener en cuenta que durante el ensayo de flexión en tres puntos a la temperatura de ensayo sólo está en tensión máxima una línea de la probeta (ecuación [1.25], figura 1.6, apartado 1.4.2.), por tanto el localizar o no MgAl_2O_4 en esa zona puede ser responsable de un aumento o disminución de los valores del MDR.

A la temperatura de ensayo de 1450°C , no se observa ninguna dependencia en los valores de E con el incremento del contenido de aluminio (figura 8.17.a), igual que ocurría en el sistema modelo. Sin embargo se observa un aumento de los valores del

MDR (figura 8.17.b) con el incremento del contenido de aluminio, al igual que ocurría en el sistema modelo (figura 8.13.b). Respecto a los valores de E (figura 8.17.a), el material E-93-E-7-5 presenta valores más elevados que la tendencia general debido al mismo motivo comentado anteriormente, es decir por la baja porosidad que presenta a esta temperatura ($5.6 \pm 0.2\%$ vol, tabla 8.I, apartado 8.2.2.).

Respecto a los valores del MDR a la temperatura de 1450°C , se observa una tendencia a aumentar con el contenido de aluminio como en el sistema modelo, donde se había dicho que era función del espesor de la capa densa. Los materiales con menor contenido en Al, presentan espesores de la capa densa menores (0.06-0.07 mm, tabla 8.I, apartado 8.2.2.) salvo el material B-85-B-15-2.5 (0.14 mm, tabla 8.I, apartado 8.2.2.) pero, presenta valores del MDR más bajos debido al mayor tamaño de defecto crítico ya discutido, mientras que los materiales con mayor contenido de aluminio presentan espesores de la capa densa mayores (0.09-0.1 mm, tabla 8.I, apartado 8.2.2.) por tanto un mayor espesor de la capa densa da lugar a valores más altos del MDR. Existen dos materiales (D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5) que se escapan de la tendencia general que presentan espesores de la capa densa de 0.05 mm (tabla 8.I, apartado 8.2.2.) y sin embargo muestran valores del MDR elevados que está relacionado con el menor tamaño de defecto crítico que presentan estos materiales.

En general, se cumple que materiales con un contenido de aluminio menor del 3% en masa y un espesor de capa densa menor ($\sim 0.06\text{-}0.07$ mm) muestran los valores del MDR más bajos ($\sim 10 \text{ MN/m}^2$), mientras que materiales con un contenido de aluminio mayor del 3% en masa y un espesor de la capa densa de ($\sim 0.09\text{-}0.1$ mm) muestran los valores del MDR más altos ($\sim 16 \text{ MN/m}^2$). Se separan de esta tendencia, como se dijo anteriormente, el material B-85-B-15-2.5 que presenta un espesor de la capa densa elevado (0.14 ± 0.06 mm) y sin embargo muestra valores del MDR bajos y los materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5 que presentan un espesor de la capa densa bajo (0.05 ± 0.01 mm) y sin embargo, muestran valores del MDR elevados. Un mayor espesor de la capa densa, cuya formación está relacionada con la reducción carbotermal (reacción [1.6]) que desprende Mg (g) puede venir determinada por varios factores: con el contenido en impurezas que aceleran dicha reacción y se genera más Mg (g), con la

porosidad, con una peor calidad de la MgO, con un tamaño de los granos de MgO y las láminas de grafito más pequeño o con la existencia de un gran número de contactos entre ambas fases, que favorecen la reacción [1.6]. El mayor espesor de la capa densa en el material B-85-B-15-2.5 no se debe al contenido en impurezas ya que es del mismo orden ($\sim 2.5\%$ en masa, tabla 2.VI, apartado 2.2.2.2.) que el del resto de los materiales. Tampoco parece que la porosidad influya porque muestra valores situados dentro de la media general a esta temperatura (tabla 8.I, apartado 8.2.2.). Los granos de MgO de este material son muy poco porosos (figura 2.26, apartado 2.2.3.2.) por tanto tampoco este es el motivo del elevado espesor de la capa densa que presenta este material. El tamaño de la MgO es superior al del resto de los materiales, sin embargo el tamaño del grafito es del mismo orden que el del resto de los materiales por tanto, tampoco parece que el mayor espesor de la capa densa que presenta este material se deba al efecto del tamaño de ambas fases. El mayor espesor de la capa densa que muestra el material B-85-B-15-2.5 parece estar relacionado con el hecho de que presente un elevado número de contactos entre la MgO y el grafito (figura 2.26, apartado 2.2.3.2.). Los materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5 que muestran el espesor de la capa densa más bajo (0.05 mm, tabla 8.I, apartado 8.2.2.) parece estar relacionado con el menor contenido total de impurezas que presentan y en particular de SiO_2 (tabla 2.VI, apartado 2.2.2.2.) por tanto, la cinética de la reacción [1.6] disminuye y como consecuencia de ello, la reactividad de la MgO. Estos materiales, como se dijo anteriormente, se separan de la tendencia general, por presentar valores de tamaño de defecto crítico más bajos (4 mm, apartado 2.2.3.4.).

Resumiendo, los valores de E de probetas de los materiales de MgO-C-Al vienen determinados por el efecto del Al_4C_3 por encima del resto de diferencias microestructurales entre los materiales. Los valores del MDR de los materiales de MgO-C-Al a 1000 y 1200°C presentan una gran dispersión por la efectividad tan variable de la MgAl_2O_4 superficial formada a esta temperatura, debido a la morfología y distribución de esta fase. Los valores del MDR a 1450°C vienen determinados por el efecto cicatrizante de la capa densa de MgO.

8.2.2. Influencia del contenido en grafito

8.2.2.1. Sistema modelo

Nominalmente, existían dos familias de materiales con las mismas materias primas e idéntico proceso de fabricación, donde la única diferencia era el contenido de grafito. En el capítulo de caracterización se vio que tanto la familia de materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5, como la familia de materiales E-85-E-15-5 y E-93-E-7-5 presentaban unas características microestructurales iguales e igual porosidad inicial dentro de la misma familia que, es un factor fundamental que va a afectar en los valores de E, como se discutió en la introducción (ecuación [1.23], apartado 1.4.1.1.). Además la evolución de la porosidad con la temperatura para ambas familias de materiales es similar (tabla 8.1, apartado 8.2.2.). Por tanto se tienen dos sistemas modelos con dos materiales con idénticas características microestructurales que sólo se diferencian en el contenido de grafito. El estudio realizado en este apartado está basado en estas dos familias de materiales.

En la figura 8.18 se muestran los valores de E (a) y del MDR (b) de probetas de las dos familias de materiales ensayadas a las tres temperaturas de interés (1000, 1200 y 1450°C) en función del contenido en grafito. Los valores de E (figura 8.18.a) tienden a disminuir con el incremento del contenido de grafito en los dos sistemas modelo. Como se observa en esta figura, la pendiente es más suave si la diferencia en el contenido en grafito es menor (10-14% en masa, familia de materiales D-85-D-15-2.5 frente a 7-14% en masa familia E-85-E-15-5 y E-93-E-7-5). Esta disminución de los valores de E con el incremento del contenido en grafito, puede estar relacionado con el hecho de que el grafito, como se dijo anteriormente, presenta un Módulo de elasticidad bajo ($\sim 20\text{-}27\text{GN/m}^2$) y por tanto un mayor contenido en grafito implicaría menores valores de E. También puede estar relacionado con la porosidad (ecuación [1.23], apartado 1.4.1.1.), o con el efecto de las dilataciones diferenciales de las distintas fases a alta temperatura. Un mayor contenido en grafito da lugar a que las reacciones de oxidación de éste [1.4] y la reducción carbotermal [1.6] se den más fácilmente y se genere más porosidad. Como se observa en la figura 8.18, la pendiente a las tres temperaturas de ensayo para cada uno de los sistemas modelo es idéntica, por tanto no parece que el contenido en grafito afecte en el sentido de un mayor

grado de reducción carbotermal y de oxidación, si fuera así se vería una pendiente más pronunciada a la temperatura de 1450°C. La disminución de los valores de E con el incremento de la temperatura en la familia de materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5 puede estar relacionada, como se dijo anteriormente, con el tamaño de grano grueso de Al ($\sim 30\text{-}700\ \mu\text{m}$) que al fundir a la temperatura de 659.7°C, parte reacciona con las fases cercanas a dicho grano, y el resto del Al (l) fluye por la microestructura formando Al_4C_3 o MgAl_2O_4 en otras zonas del material, dejando huecos grandes que dan lugar a una degradación del material y por tanto a una disminución de los valores de E.

Los valores del MDR (figura 8.18.b) disminuyen con el incremento del contenido de grafito, al igual que ocurría con los valores de E. En este caso, el sistema modelo formado por los materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5 muestran valores del MDR más elevados que el sistema modelo formado por los materiales E-85-E-15-2.5 y E-93-E-7-5, efecto contrario al observado al analizar la gráfica de los valores de E (figura 8.18.a). Por un lado la disminución de los valores del MDR con E se explica al analizar la relación existente entre ambos parámetros en el margen de comportamiento lineal (ecuación [6.1], apartado 6.2.). Valores de E más bajos dan lugar a valores del MDR menores. La explicación del por qué el sistema modelo formado por los materiales D-85-D-15-2.5 presenta los valores de E más bajos y sin embargo muestra los valores del MDR más altos está relacionada con el hecho de que esta familia de materiales posee un tamaño de defecto crítico mucho menor que el sistema modelo compuesto por los materiales E-85-E-15-2.5 y E-93-E-7-5 (4 mm, familia D-90-D-10-2.5 y D-85-D-15-2.5 frente a 6.5 mm familia E-85-E-15-5 y E-93-E-7-5). De acuerdo con la ecuación [6.1] (apartado 6.2.), un menor tamaño de defecto crítico aumentaría los valores del MDR.

Resumiendo, en materiales con características microestructurales iguales, los valores de E aumentan con la disminución del contenido en grafito para todas las temperaturas de ensayo (1000, 1200 y 1450°C) debido al Módulo de elasticidad tan bajo que presenta el grafito. Los valores del MDR, al igual que los valores de E, aumentan con la disminución del contenido en grafito para todas las temperaturas de ensayo (1000, 1200 y 1450°C). Los valores del Módulo de rotura están determinados por los valores del Módulo de elasticidad por encima de otras diferencias microestructurales.

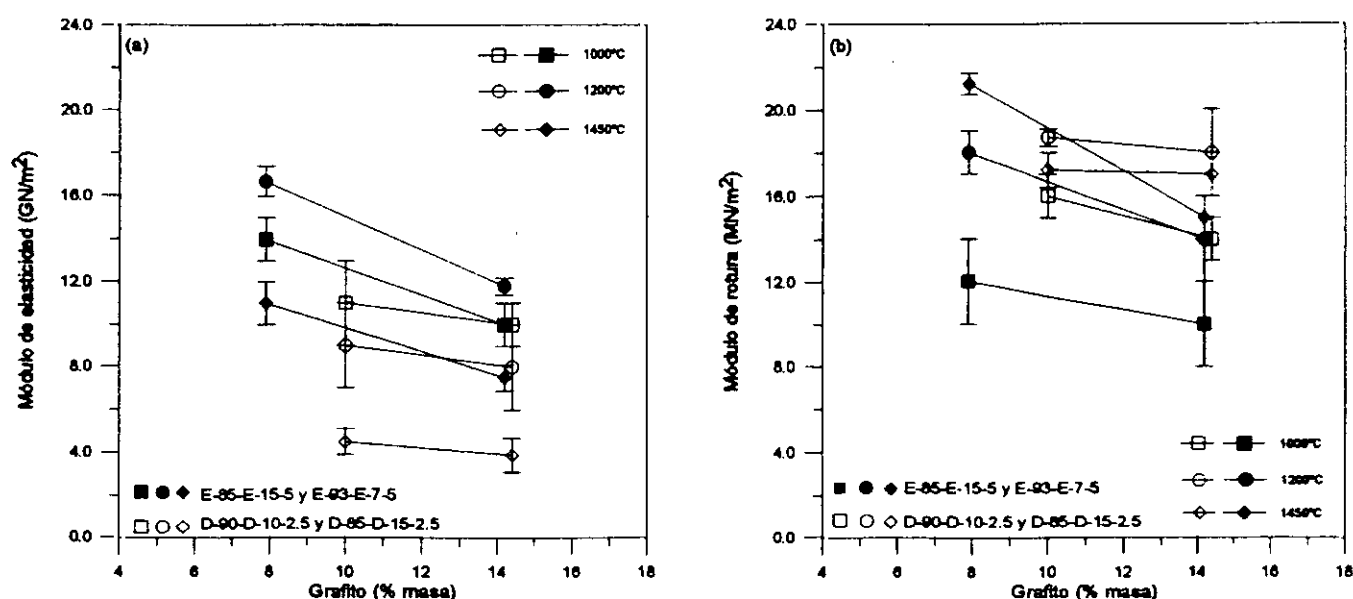


Figura 8.18. Valores del Módulo de elasticidad y del Módulo de rotura de probetas de las familias de materiales que constituyen los dos sistemas modelo en función del contenido en grafito. (a) Valores de E, (b) valores del MDR

8.2.2.2. Conjunto de materiales

En las figuras 8.19-8.22 se muestran los valores de E (a) y del MDR (b) de probetas de todos los materiales de MgO-C-Al en función del contenido en grafito a temperatura ambiente (figura 8.19), y a las temperaturas de tratamiento de 1000°C (figura 8.20), 1200°C (figura 8.21) y 1450°C (figura 8.22).

A temperatura ambiente se observa una tendencia a disminuir los valores de E con el incremento en el contenido en grafito (figura 8.19.a). No se observa ningún material que se separe de la tendencia general. Todos los materiales presentan un contenido en porosidad similar ($\sim 2.6-3.4\%$ vol), por tanto no domina la porosidad y el efecto dominante a temperatura ambiente es el contenido en grafito.

Los valores del MDR a TA (figura 8.19.b) también disminuyen como E, si bien la pendiente es más suave por lo que puede existir un efecto de la energía de fractura, que aumentaría con el incremento del contenido en grafito, ya que el tamaño de defecto crítico de estos materiales es del mismo orden (5.5-6.5 mm, apartado 2.2.3.). Se observa un material que se separa de la tendencia general que muestra valores del MDR más bajos que corresponde al material B-85-B-15-2.5, que está relacionado con el mayor defecto crítico que presenta (7.5 mm, apartado 2.2.3.2.) y por tanto los valores del MDR disminuyen (ecuación [6.1], apartado 6.2.).

A la temperatura de ensayo de 1000°C, tanto los valores de E (figura 8.20.a) como los valores del MDR (figura 8.20.b) disminuyen con el incremento del contenido de grafito, igual que ocurría al analizar las gráficas del sistema modelo (figura 8.18). La disminución de los valores de E con el incremento del contenido en grafito es más suave que el observado a temperatura ambiente (figura 8.19.a). Este hecho puede estar relacionado con que a la temperatura de ensayo de 1000°C se produzca el efecto de las dilataciones diferenciales de las distintas fases a esta temperatura, que da lugar a una densificación del material. Un menor contenido en grafito, da lugar a un efecto menor de las dilataciones diferenciales y por tanto a una menor densificación del material. En esta gráfica (figura 8.20.a) se observan dos materiales que se separan de la tendencia general que son los materiales C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5. El primero era un material muy heterogéneo (figura 2.28, apartado 2.2.3.3.), el segundo era el material que presentaba mayor porosidad (tabla 8.I, apartado 8.2.2.). En estos materiales, los valores de E no se verán afectados por el contenido en grafito, sino que la porosidad es la que influye en los valores de E.

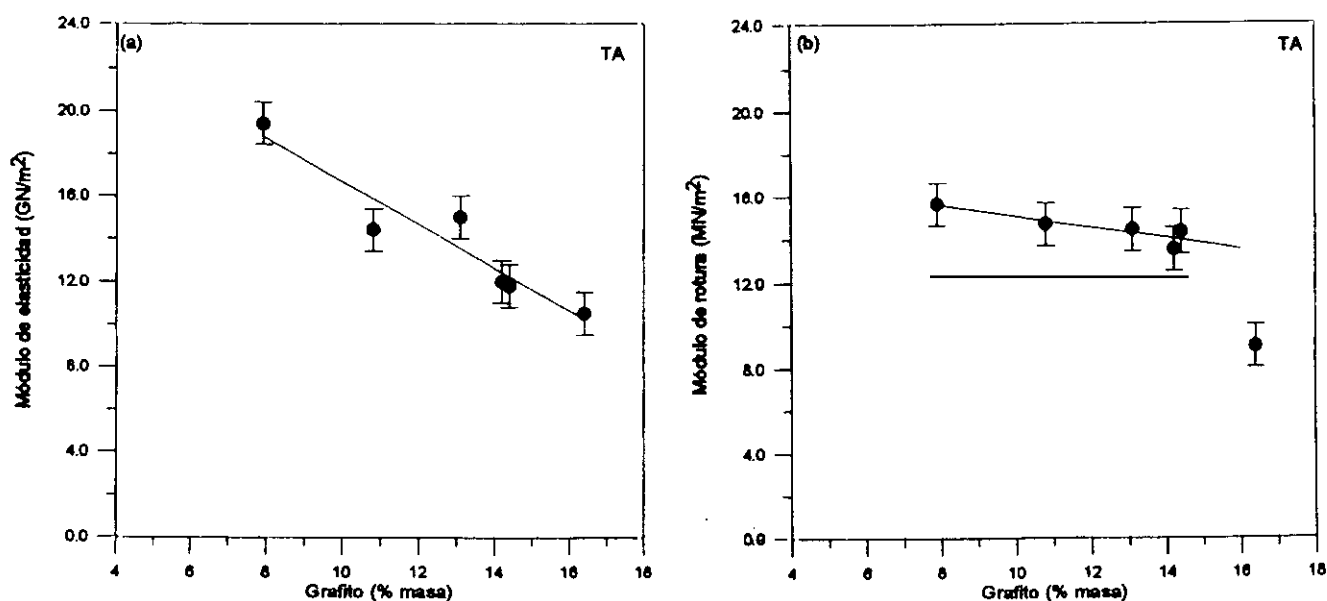


Figura 8.19. Valores del Módulo de elasticidad y del Módulo de rotura de probetas de materiales de MgO-C-Al (B-85-B-15-2.5, E-85-E-15-2.5, E-85-E-15-5, E-93-E-7-5, F-88-E-12-5 y G-88-E-12-5) ensayadas a temperatura ambiente en función del contenido en grafito. (a) Valores de E, (b) valores del MDR

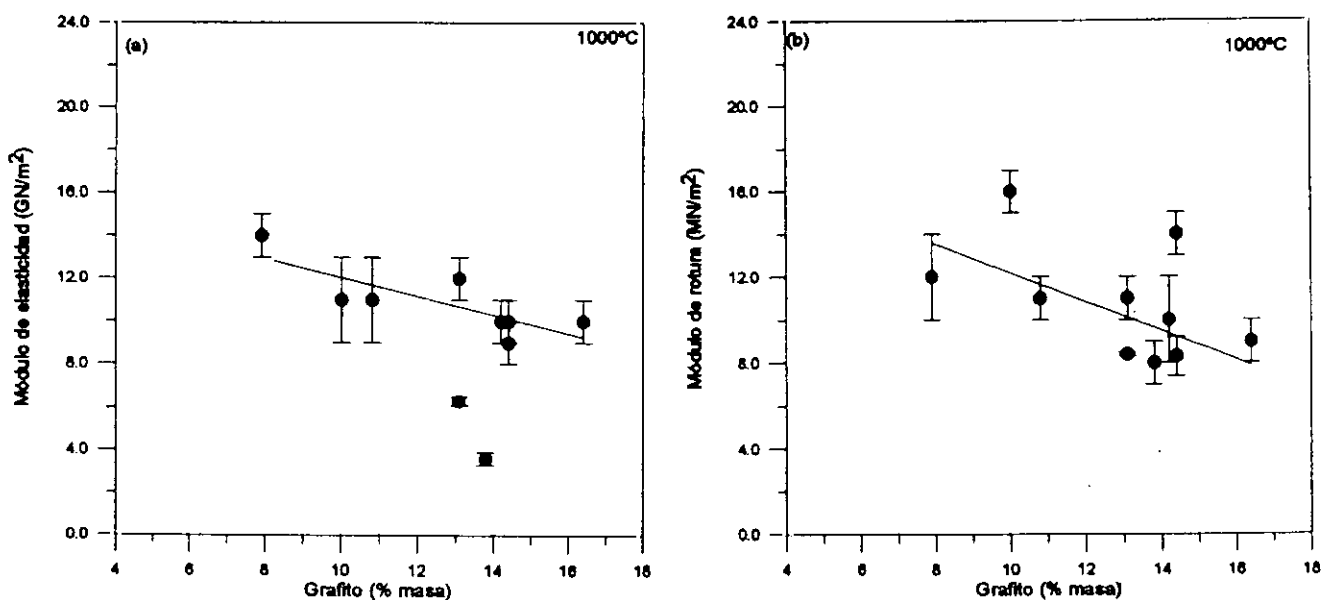


Figura 8.20. Valores del Módulo de elasticidad y del Módulo de rotura de probetas de todos los materiales de MgO-C-Al ensayadas a la temperatura de 1000°C en función del contenido en grafito. (a) Valores de E, (b) valores del MDR

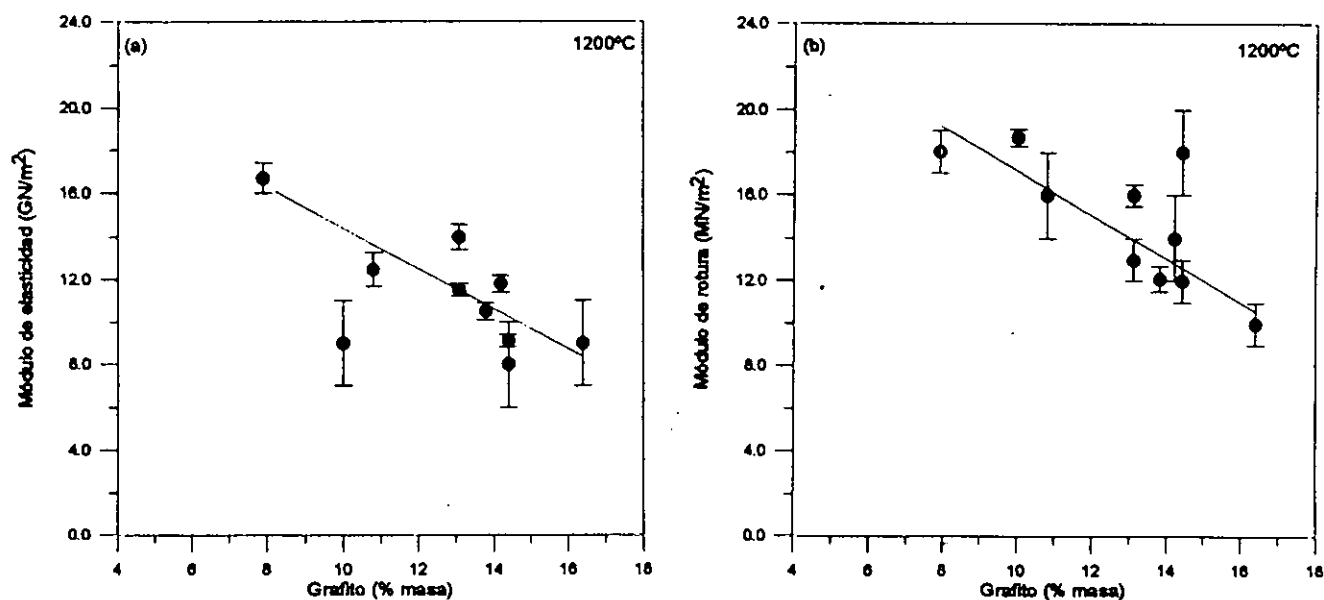


Figura 8.21. Valores del Módulo de elasticidad y del Módulo de rotura de probetas de todos los materiales de MgO-C-Al ensayadas a la temperatura de 1200°C en función del contenido en grafito. (a) Valores de E, (b) valores del MDR

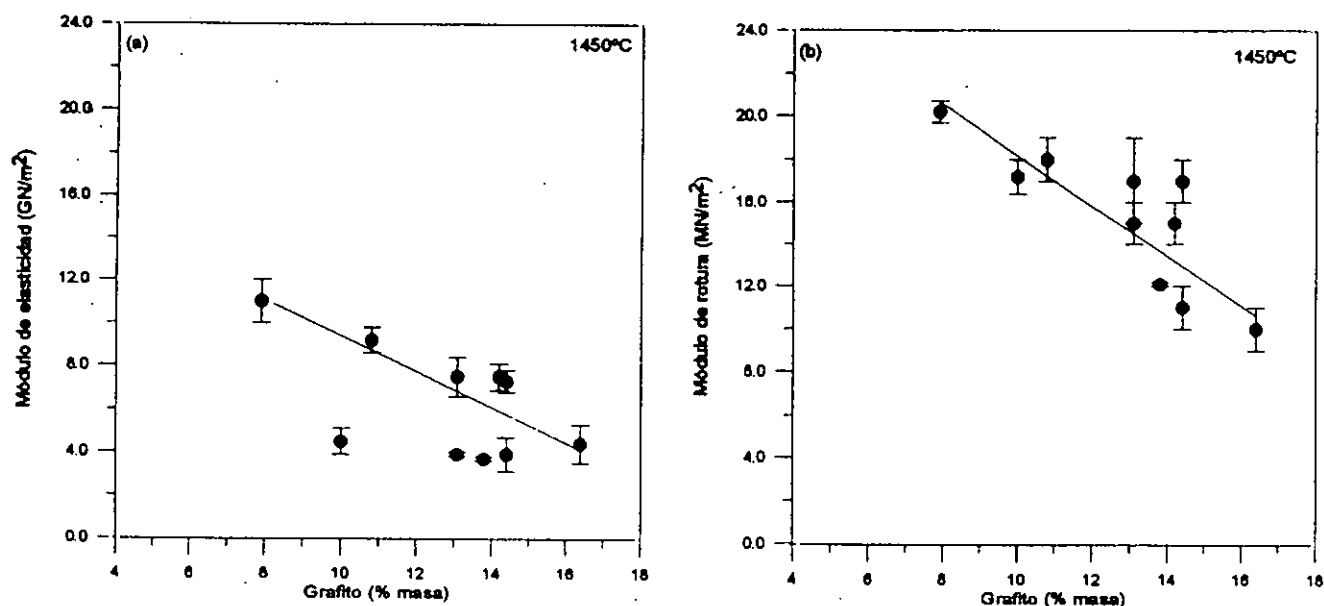


Figura 8.22. Valores del Módulo de elasticidad y del Módulo de rotura de probetas de todos los materiales de MgO-C-Al ensayadas a la temperatura de 1450°C en función del contenido en grafito. (a) Valores de E, (b) valores del MDR

Los valores del MDR a 1000°C (figura 8.20.b) muestran una pendiente similar a la mostrada por los valores de E (figura 8.20.a). En esta gráfica (figura 8.20.b) se observan dos materiales que se separan de la tendencia general, que es la familia de materiales D-85-D-15-2.5 y D-90-D-10-2.5, que está relacionado con el menor defecto crítico que presentan (4 mm, apartado 2.2.3.4.).

A la temperatura de ensayo de 1200°C, tanto los valores de E (figura 8.21.a) como los valores del MDR (figura 8.21.b) disminuyen con el incremento del contenido de grafito, igual que ocurría al analizar las gráficas del sistema modelo (figura 8.18). La disminución de los valores de E con el incremento del contenido en grafito es más acusada que la observada a la temperatura de 1000°C (figura 8.20.a). A esta temperatura se produce un aumento de la porosidad (tabla 8.I, apartado 8.2.2.) que puede ser la responsable de que se observe una pendiente más acusada que a la temperatura de 1000°C y domina sobre el efecto de las dilataciones de las distintas fases a alta temperatura. Parece existir un valor de porosidad umbral a partir del cual el efecto de la porosidad es el que predomina sobre los valores de E (5% en vol), que está de acuerdo con que el material C-88-C-12-5, muestre valores de E tan bajos desde 1000°C, al analizar las gráficas en función del contenido en Al (figuras 8.15-8.17.a), ya que presenta valores de porosidad más elevados del valor umbral (5% vol) desde temperaturas bajas (1000°C). En esta gráfica (figura 8.20.a) se observa un material que se separa de la tendencia general mostrando valores de E más bajos y se corresponde con el material C-88-C-12-5. El menor valor de E que presenta este material está relacionado con la porosidad tan alta que presenta a esta temperatura (6.3 ± 0.3 % vol), siendo el valor máximo de los observados en los materiales (tabla 8.I, apartado 8.2.2.).

Los valores del MDR a 1200°C (figura 8.20.b) siguen la misma tendencia que E, observándose una pendiente idéntica por tanto, a esta temperatura no existe un efecto de la energía de fractura. En esta gráfica (figura 8.20.b) se observa un material que se aleja del tendencia general que corresponde al material D-85-D-15-2.5 que está relacionado con el menor tamaño de defecto crítico que presenta (4 mm, apartado 2.2.3.4.).

A la temperatura de ensayo de 1450°C, tanto los valores de E (figura 8.22.a) como los valores del MDR (figura 8.22.b) disminuyen con el incremento del contenido de grafito, igual que ocurría al analizar las gráficas del sistema modelo (figura 8.18). La disminución de los valores de E con el incremento del contenido en grafito es similar a la observada a la temperatura de 1200°C (figura 8.20.a). A esta temperatura se produce un aumento de la porosidad mayor que la observada a la temperatura de 1200°C (tabla 8.I, apartado 8.2.2.). Este aumento de porosidad es el responsable de la disminución de los valores de E y domina sobre el efecto de las dilataciones de las distintas fases a alta temperatura. Se observan tres materiales que se separan de la tendencia general, mostrando valores de E más bajos que el resto de los materiales con similar contenido de grafito que se corresponden con los materiales D-90-D-10-2.5, C-88-C-12-2.5 y C-88-C-12-5. La diferencia observada en los valores de E está relacionada con los valores de porosidad tan elevados que presentan estos materiales a dicha temperatura (tabla 8.I, apartado 8.2.2.).

Los valores del MDR a 1450°C disminuyen acorde con los valores de E, mostrando una pendiente similar, por tanto no existe un efecto de la energía de fractura. No se observa ningún material que se separe de la tendencia general.

Resumiendo, el efecto del contenido en grafito es dominante en los valores del Módulo de elasticidad por encima de otras diferencias microestructurales, siempre que la porosidad de los materiales esté por debajo de un valor de porosidad umbral (5% vol) a partir del cual el efecto de la porosidad es el que predomina sobre los valores del Módulo de elasticidad. El efecto de la disminución del Módulo de elasticidad debido al bajo E del grafito viene contrarrestado a alta temperatura por la densificación del material producida por las diferencias en los coeficientes de dilatación de las distintas fases. Los valores del Módulo de rotura están determinados por los valores del Módulo de elasticidad.

8.3. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la influencia de la temperatura ($T \leq 1450^{\circ}\text{C}$) y de la composición (2-5% en masa de Al y 7-15% en masa de grafito) en el comportamiento mecánico de los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al ensayados utilizando las condiciones experimentales para caracterizar el comportamiento mecánico en caliente de los refractarios de magnesia-grafito (apartado 6.4.).

1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

C-8.1.1. Los valores del Módulo de elasticidad de los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al ensayados en el rango de temperaturas 1000-1200°C permanecen constantes o aumentan al aumentar la temperatura de ensayo. Los valores del Módulo de elasticidad de estos materiales ensayados en el rango de temperaturas 1200-1450°C disminuyen al aumentar la temperatura de ensayo.

C-8.1.2. En los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al ensayados a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1450°C, no es posible establecer una relación directa Módulo de elasticidad-porosidad. Las variaciones de los valores del Módulo de elasticidad de estos materiales con la temperatura están determinadas por las nuevas fases formadas durante los tratamientos térmicos.

C-8.1.3. El aumento de los valores del Módulo de elasticidad de los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al ensayados a las temperaturas de 1000 y 1200°C está determinado por la formación de Al_4C_3 en el interior de las probetas el cual actúa como enlace cerámico entre los componentes de los materiales.

C-8.1.4. La disminución de los valores del Módulo de elasticidad de los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al ensayados a las temperaturas de 1450°C está determinado por la descomposición del Al_4C_3 para dar MgAl_2O_4 que no actúa como enlace entre las fases.

C-8.1.5. Los valores del Módulo de rotura de los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al ensayados a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1450°C aumentan al aumentar la temperatura de ensayo.

C-8.1.6. El aumento de los valores del Módulo de rotura en el rango de temperaturas 1000-1200°C viene determinado por la formación de Al_4C_3 que actúa como enlace cerámico, teniendo un doble efecto; por un lado, aumentan los valores de Módulo de elasticidad y esto implica un aumento de los valores del Módulo de rotura y por otro, la presencia de esta fase da lugar a un incremento de la energía de fractura del material.

C-8.1.7. El aumento de los valores del Módulo de rotura a la temperatura de 1450°C en los materiales de MgO-C-Al está determinado por la formación de la capa densa de MgO que cicatriza los defectos superficiales responsables de la fractura de estos materiales.

2. INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN ALUMINIO

C-8.2.1. Los valores del Módulo de elasticidad a 1200°C de los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al constituidos por las mismas materias primas e iguales contenidos de grafito, aumentan al aumentar el contenido en Al debido a la presencia de Al_4C_3 que actúa como enlace cerámico.

C-8.2.2. Los valores del Módulo de rotura en el margen de temperaturas 1000-1450°C de estos mismos materiales aumentan con el incremento del contenido de Al. El aumento a $T = 1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ es debido al efecto cicatrizante de la MgAl_2O_4 superficial y a 1450°C es debido al efecto cicatrizante de la MgAl_2O_4 superficial más la capa densa de MgO. A la temperatura de ensayo de 1200°C al efecto cicatrizante de la MgAl_2O_4 , se suma la presencia del Al_4C_3 que aumenta los valores del Módulo de elasticidad y de la energía de fractura.

C-8.2.3. El Módulo de elasticidad de los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al preparados a partir de distintas materias primas, ensayados a 1200°C aumenta

al aumentar el contenido en aluminio debido a la formación del Al_4C_3 que actúa como enlace cerámico. El Módulo de rotura de estos materiales a 1450°C también aumenta al aumentar el contenido en aluminio debido a la formación de una capa densa de MgO en la superficie, cuyo espesor y por lo tanto el reforzamiento que produce es tanto mayor cuanto mayor es el contenido de aluminio.

C-8.2.4. El efecto del contenido en aluminio en los valores del Módulo de elasticidad es dominante sobre el de otras características microestructurales siempre que el tamaño de su fracción gruesa no supere $300\ \mu\text{m}$ y su distribución en la matriz del refractario sea homogénea. Si el tamaño es mayor y su distribución es inhomogénea, es éste el factor que influirá más acusadamente en los valores del Módulo de elasticidad.

C-8.2.5. Los valores del Módulo de rotura a 1000 y 1200°C de los materiales de MgO-C-Al presentan una gran dispersión ($\sim 20\text{-}25\%$ del valor medio) debido a que la efectividad del efecto cicatrizante de la MgAl_2O_4 superficial es muy variable al no estar distribuida de forma homogénea.

3. INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN GRAFITO

C-8.3.1. Los valores del Módulo de elasticidad en el margen de temperaturas $1000\text{-}1450^\circ\text{C}$ de materiales refractarios conformados de MgO-C-Al constituidos por las mismas materias primas e iguales contenidos de aluminio, aumentan con la disminución del contenido en grafito debido al bajo Módulo de elasticidad que presenta el grafito frente al de la MgO .

C-8.3.2. Los valores del Módulo de rotura de este grupo de materiales aumentan al disminuir el contenido en grafito en el intervalo $1000\text{-}1450^\circ\text{C}$. Los valores del Módulo de rotura están determinados por los valores del Módulo de elasticidad.

C-8.3.3. El Módulo de elasticidad de los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al , preparados a partir de distintas materias primas, disminuye con el contenido en

grafito debido a su bajo Módulo de elasticidad frente a la MgO. Este efecto viene contrarrestado a alta temperatura por la densificación del material producida por las dilataciones diferencias de las distintas fases.

C-8.3.4. El efecto del contenido en grafito en los valores del Módulo de elasticidad es dominante sobre el de otras características microestructurales siempre que la porosidad de los materiales esté por debajo de un valor umbral (5 % vol). A partir de este valor, el efecto de la porosidad es el que predomina en los valores del Módulo de elasticidad.

CONCLUSIONES

1.- Se ha establecido una metodología para la caracterización mineralógica, analítica y microestructural de materiales refractarios conformados de magnesia-grafito. En particular para la determinación de la cantidad total de carbón (C_{residual} + grafito, apartado 2.1.3.1.) y para caracterizar las fases en dichos materiales (apartado 2.1.4.4.).

2.- Se han propuesto unas condiciones experimentales para caracterizar el comportamiento mecánico en caliente de los materiales refractarios conformados de magnesia-grafito. Estas condiciones implican una degradación de los materiales durante el ensayo mínima y, fundamentalmente, controlable. Las condiciones experimentales (apartado 6.4.) aseguran la validez de los valores del Módulo de rotura y del Módulo de elasticidad obtenidos.

3.- En los materiales refractarios conformados de magnesia-grafito las láminas de grafito presentan orientaciones preferenciales respecto a la dirección de prensado. El efecto de la orientación de las láminas de grafito en la degradación mecánica de los materiales de MgO-C-Al durante tratamientos térmicos a $T \leq 1450^{\circ}\text{C}$ en flujo de gas inerte interacciona con el efecto de la temperatura.

4.- Durante tratamientos térmicos a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1450°C en flujo de gas inerte, los materiales refractarios conformados de magnesia-grafito experimentan un aumento de porosidad debido a la oxidación del grafito y del carbón residual procedente de la pirólisis de las resinas y la reducción carbotermal de la MgO. El Mg (g) originado de la reducción carbotermal de la MgO precipita en la superficie de las probetas formando una capa densa ($P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-3} \text{ atm}$) o partículas aisladas ($P_{\text{O}_2} > 2 \times 10^{-3} \text{ atm}$) de MgO.

5.- Durante tratamientos térmicos en flujo de gas inerte se forman nuevas fases en los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al. En el interior de las probetas se forma Al_4C_3 a temperaturas intermedias ($1000\text{-}1200^{\circ}\text{C}$) y MgAl_2O_4 a temperaturas elevadas ($1200\text{-}1450^{\circ}\text{C}$). Las proporciones de Al_4C_3 y MgAl_2O_4 disminuyen al aumentar la cantidad de

oxígeno atmosférico en el margen $2 \times 10^{-3} \text{ atm} \leq P_{\text{O}_2} \leq 1-3 \times 10^{-2} \text{ atm}$. En la superficie de las probetas se forma MgAl_2O_4 desde temperaturas intermedias ($1000-1200^\circ\text{C}$). La proporción de esta MgAl_2O_4 disminuye al disminuir la cantidad de oxígeno atmosférico en el margen $2 \times 10^{-3} \text{ atm} \leq P_{\text{O}_2} \leq 1-3 \times 10^{-2} \text{ atm}$.

6.- Debido a las modificaciones superficiales que sufren los materiales refractarios conformados de magnesia-grafito a elevada temperatura, el Módulo de rotura no caracteriza el estado interno de los materiales por lo que, se propone el Módulo de elasticidad como parámetro de caracterización del comportamiento mecánico de los materiales refractarios conformados de magnesia-grafito a alta temperatura.

7.- En los materiales refractarios conformados de magnesia-grafito sometidos a tensiones inferiores a su resistencia a la fractura las grietas se propagan de manera subcrítica a través de la matriz que actúa como interfase débil. Estos materiales presentan tolerancia a los defectos debido a que durante la fractura los granos de MgO dan lugar a un proceso de anclado de la estela de la grieta.

8.- Se ha estudiado la influencia de la temperatura ($T \leq 1450^\circ\text{C}$) en el comportamiento mecánico de los materiales refractarios conformados de MgO-C y MgO-C-Al ensayados bajo las condiciones experimentales propuestas en este estudio. Para materiales de MgO-C los valores del Módulo de elasticidad vienen determinados por la porosidad, mientras que para materiales de MgO-C-Al los valores de este parámetro vienen determinados por las nuevas fases formadas a las distintas temperaturas de ensayo. Los valores del Módulo de rotura a 1450°C de los materiales de MgO-C y MgO-C-Al están determinados por la formación de la capa densa de magnesia que da lugar a la cicatrización de los defectos críticos responsables de la fractura. Los valores del Módulo de rotura a $T < 1450^\circ\text{C}$ vienen determinados por los valores del Módulo de elasticidad.

9.- Se ha estudiado la influencia del contenido en aluminio en el comportamiento mecánico de los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al observándose que, en las condiciones experimentales propuestas (apartado 6.4.), el efecto del contenido en aluminio en los valores del Módulo de elasticidad es dominante sobre el de otras características

microestructurales siempre que el tamaño de grano grueso de aluminio no supere $300\ \mu\text{m}$ y su distribución en la matriz del material sea homogénea. Si el tamaño es mayor y su distribución es inhomogénea, es éste el factor que influirá más acusadamente en los valores del Módulo de elasticidad.

10.- Se ha estudiado la influencia del contenido en grafito en el comportamiento mecánico de los materiales refractarios conformados de MgO-C-Al observándose, en las condiciones experimentales propuestas (apartado 6.4.), que el efecto del contenido en grafito en los valores del Módulo de elasticidad es dominante sobre el de otras características microestructurales siempre que la porosidad de los materiales esté por debajo de un valor umbral (5 % vol). A partir de este valor el efecto de la porosidad es el que predomina en los valores del Módulo de elasticidad.

BIBLIOGRAFIA.

1. R.E. MOORE: "Advances in American Refractory Sciences and Technology in Response to Steelmaking Practice over the Period of 1925-Present", pp. 139-145 en Proceedings of the 75th Steelmaking Conference. Ed. The Iron and Steel Society of the AIME, Toronto, Canadá, 1992.
2. T. HAYASHI: "Recent Development of Refractories Technology in Japan", pp. 5-33 en Proceedings of The First International Conference on Refractories. Ed. TARJ (Technical Association Refractories of Japan), Tokyo, Japón, 1983.
3. T. ISHIBASHI, T. MATSUMURA, K. HOSOKAWA y K. MATSOMOTA: "Behaviors of Flake Graphites on Magnesita Clinkers in Magnesita-Carbon Refractories", *Taikabutsu Overseas*, 3 [4], 3-13, 1983.
4. N. NAMEISHI: "Influence of Magnesita Clinker on the Properties of Unburned Magnesita-Carbon Bricks", Translated from *Taikabutsu*, 32, 583-587, 1980.
5. A. WATANABE y Y. TAKEUCHI: "Application of Magnesita-Carbon Bricks to Converter Linings", *Taikabutsu Overseas*, 1 [1], 40-48, 1981.
6. H. KYODEN, H. NISHIO y T. MATSUMOTO: "Magnesita Carbon Tuyere Bricks for Combined Blowing in LD Converter", *Taikabutsu Overseas*, 3 [1], 10-16, 1983.
7. Y. NARUSE, S. FUJIMOTO, Y. KAMADA y M. ABE: "Results of Investigation of Mag-Carbon Bricks Used in Converter", *Taikabutsu Overseas*, 3 [2], 3-7, 1983.
8. Proceedings of The First International Conference on Refractories: Refractories for the Steel Industry. Ed. TARJ (Technical Association Refractories of Japan), Tokyo, Japón, 1983.
9. Special Issue on the First International Conference on Refractories: Abstracts of the Papers, *Taikabutsu Overseas*, 3 [4], 1983.
10. Proceedings in The XVII International Colloquium on Refractories. Ed. by The German Refractories Association, Aquisgrán, Alemania, 1984. Recogidos en la revista *Interceram*, Special Issue, 34, 1985.
11. Proceedings of the UNITECR '89 Congress. Ed. The American Ceramic Society, Westerville, OH, Estados Unidos, 1989.
12. Proceedings of the UNITECR '91 Congress. Ed. The German Refractories Association, segunda edición, Bonn, Alemania, 1991.
13. Proceedings of the UNITECR '93 Congress. Ed. ALAFAR, Sao Paulo, Brasil, 1993.
14. Proceedings of the UNITECR '95 Congress. Ed. Technical Association of Refractories of Japan, Kyoto, Japón, 1995.

15. "Refractories for Steelmaking", Committee on Technology. Ed. International Iron and Steel Institute, Bruselas, Bélgica, 1992.
16. R.C.P. CUBBON: "Trends in Steelmaking Refractories", *Interceram*, **44** [1], 7-8, 1995.
17. T. TADA, Y. KAKIMOTO, M. ISOMOTO y M. MATSUSHIMA: "Application of MgO-C Brick to Inert Gas Bottom-Blowing Electric Arc Furnace", *Taikabutsu Overseas*, **10** [3], 148-151, 1990.
18. U. HÜTTER: "Refractories and Conductive Bottom Design for DC-ARC Furnaces, System ABB", *Radex-Rundschau*, **2-3**, 83-95, 1992.
19. M. KOLTERMANN y D. PASCHMANN: "Refractories 1980- Future Trends and Developments", *Steel Times* **208** [8], 545-550, 1980.
20. M.O. WARMAN: "Ironmaking Refractories", *Refract. J.*, [6], 11-20, 1979.
21. P. SCHROTH: "Trends and Problems of Refractory Materials in the American Iron and Steel Industry", *Fachber Huettenprax Metallweiterverab*, **19** [5], 347-354, 1981.
22. A. OHTE, T. SOEJIMA, T. SAITO, I. WAKASUGI, H. KAWASAKI, T. MINE y K. HORIKAWA: "Life Improvement of BOF with Shell Cooling and MgO-C Brick", pp. 357-368, vol. 1 en referencia 11.
23. H. BARTHEL, G. BUCHEBNER y E. KALTNER: "The Magnesia-Based Linig of Oxygen Steel Converters to Conform with Changed Requirements", pp. 7-10, en referencia 10.
24. 10 Années de Recherche Acier CECA, pp. 1-106. Ed. Commission des Communautés Européennes, Luxemburgo, 1982.
25. El proceso siderúrgico, pp. 10-200. Ed. UNESID, segunda edición, Madrid, España, 1987.
26. P.O.R.C. BRANT, A.K. DUARTE y G.E. GONZALVES: "Refractories for BOF in Brazil", pp. 18-21, en referencia 10.
27. J. DE BOER y M. BEELEN: "Characterization of Magnesia-Carbon Bricks", *Radex-Rundschau*, **2**, 401-406, 1984.
28. J. POIRIER, F. ETIENNE y M. BEUROTTE: "Role of Raw Materials and Physico-Chemical Properties of Magnesia-Carbon Bricks in the Wear Mechanisms of LD Converter Refractory Linings", pp. 336-347, vol. 1, en referencia 11.
29. P.O.R.C. BRANT, A.O. JUNIOR y G.I. LARA: "Evolution of BOF Refractory Lining in Brazil", pp. 1-12 en referencia 12.

30. K. RIEPL y H. BARTHEL: "Large-Crystal Magnesia Clinker for Advanced Refractories, an Update and Overview" pp. 97-102, en referencia 12.
31. I. PEREZT y B. BREZNY: "Magnesia-Graphite Refractories for BOF Converters", Amer. Ceram. Soc. Bull., **71** [9], 1383-1390, 1992.
32. P. JESCHKE y G. MORTL: "Recent Tendencies in Refractories for Iron and Steel Production", pp. 17-68 en referencia 13.
33. E. TAMMERMANN y H. LE DOUSSAL: "Influence of Experimental Conditions on Hot Mechanical Strength of Refractory Products Used in the Iron and Steel Industry", pp. 192-197, en referencia 12.
34. H. LE DOUSSAL y C. PRIEUE: "Les Nouveaux Refractories: Aspect, Caracterisation et Normalisation", L'Industrie Ceramique, [837], 255-262, 1989.
35. A.O. FIGUEIREDO, D.A. BROSNAN, C.C. FAIN y H.D. LEIGH: "Determination of Selected Properties of Magnesia-Carbon Bricks After Firing at Intermediate Temperatures", pp. 92-99, vol. 3 en referencia 14.
36. D.T. EVANS, M. FRITH y I. STRAWBRIDGE: "The Application of Thermo-Mechanical Modelling to Carbon Bonded Refractory Structures", pp. 365-372, vol. 2, en referencia 14.
37. K.K. KAPPMAYER y D.H. HUBBLE: "Pitch-Bearing MgO-CaO Refractories for the BOP Process", pp. 2-76, High Temperature Oxides. Ed. ALPER A.M., Academic Press, Nueva York, Estados Unidos, 1970.
38. A.M. FITCHETT y B. WILSHIRE: "Mechanical Properties of Carbon-Bearing Magnesia I. Pitch-Bonded Magnesia", Br. Ceram. Trans. J., **83** [2], 54-59, 1984.
39. A.M. FITCHETT y B. WILSHIRE: "Mechanical Properties of Carbon-Bearing Magnesia II. Pitch-Bonded Magnesia-Graphite", Br. Ceram. Trans. J., **83** [2], 59-62, 1984.
40. A.M. FITCHETT y B. WILSHIRE: "Mechanical Properties of Carbon-Bearing Magnesia III. Resin-Bonded Magnesia and Magnesia-Graphite", Br. Ceram. Trans. J., **83** [3], 73-76, 1984.
41. D.J. MICHAEL, A.L. RENKEY y F.H. WALTHER: "Recent Developments in BOF Refractories, with Emphasis on Hot Strength", pp. 14-17, en referencia 10.
42. A. YAMAGUCHI y J. YU: "Behavior of Carbon Obtained from Pitch and Resin Added to Carbon-Containing Refractories", J. Ceram. Soc. Japan, **102** [1], 75-79, 1994.
43. S. DE AZA PENDAS: "Ladrillos refractarios básicos aglomerados químicamente en frío", Tesis Doctoral, Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España, 1966.

44. J.R. RAIT: "Basic Refractories Their Chemistry and Their Performance", pp. 52-60. Ed. Iliffe & Sons, Londres, Inglaterra, 1950.
45. T. HATFIELD, C. RICHMOND, W.F. FORD y J. WHITE: "Relaciones de compatibilidad entre las fases de periclasa y silicato en refractarios de magnesio a altas temperaturas", Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr., **10** [6], 667-684, 1971.
46. J. WHITE: "Magnesia Based Refractories", pp. 77-142, en referencia 37.
47. H.J. RICHARDSON, M. LESTER, F.T. PALIN y P.T.A. HODSON: "The Effect of Boric Oxide on Some Properties of Magnesia", Trans. Br. Ceram. Soc., **68** [1], 29-32, 1969.
48. B. DAVIES y P.H. HAVRANEK: "Refractory". U.S. Patent nr. 3,275,461, Harbison-Walker Refractories, Pittsburgh, Pennsylvania, Estados Unidos, 1966.
49. M.I. TAYLOR, W.F. FORD y J. WHITE: "The Mechanism of the Boric Oxide Effect in Magnesite refractories", Trans. Br. Ceram. Soc., **68** [4], 173-180, 1969.
50. M.I. TAYLOR, W.F. FORD y J. WHITE: "Phase Relationships in Sections of the System CaO-MgO-B₂O₃-SiO₂ relevant to Magnesite Refractories Containing B₂O₃", Trans. J. Br. Ceram. Soc., **70** [2], 51-59, 1971.
51. G. MÖRTL: "A User View of Challenges for the Magnesite Industry", Industrial Minerals, **226**, 29-42, 1986.
52. German Patent Degussa nr. 113817 (19-IX-1899)
53. C.F. COOPER: "Flake Graphite, Its Function in Modern Refractories". Br. Ceram. Trans. J., **84** [2], 48-53, 1985.
54. H. BARTHEL y E. KALTNER: "The Effect of Carbon in Carbon-Containing Magnesia Bricks on the Wear in Basic Oxygen Furnaces", pp. 91-104, en referencia 8.
55. M. SAIGUSA y T. MORIMOTO: "Improvements of Refractories for Q-BOP", Taikabutsu Overseas, **1** [2], 4-9, 1981.
56. B. BREZNY: "Magnesia Brick Containing Metallic Magnesium", en Proceedings of The 65th Steelmaking Conference, Ed. The iron and Steel Society of the AIME. Pittsburgh, Pennsylvania, Estados Unidos, 1982.
57. KAWASAKI STEEL KK: "Magnesia-Carbon Bricks for Lining of Steelmaking Furnaces", Japan Patent nr. 83213657, 1983.
58. TOKYO YOGYO CO.: "Magnesia-Carbon Bricks with High Endurance in High-Temperature and Strongly Reducing Atmospheres", Japan Patent nr. 82188458, 1982.

59. KAWASAKI STEEL KK: "Magnesia-Carbon Refractory Production", Japan Patent nr. 83213674, 1983.
60. A. WATANABE, T. MATSUKI, H. TAKAHASHI y M. TAKAHASHI: "Effects of Metallic Elements Addition on the Properties of Magnesia Carbon Bricks", pp. 125-134, en referencia 8.
61. P.O.R.C. BRANT y B. RAND: "Reactions of Silicon and Aluminium in MgO-Graphite Composites: I. Effects on Porosity and Microstructure", pp. 247-250, en referencia 12.
62. B. BREZNY, T.F. VEZZA y T.A. LEITZEL: "Selected refractory Advances in Steel-Handing Systems", MRS Bull., 38-44, 1989.
63. A. WATANABE, H. TAKAHASHI, T. MATSUKI y M. TAKAHASHI: "Some Properties of Magnesia-Carbon Bricks Containing Mg and Al", Taikabutsu Overseas, 5 [2], 7-12, 1985.
64. T. SURUGA: "Effect of Mg-B Material Addition to MgO-C Bricks", Taikabutsu Overseas, 15 [2], 25-31, 1995.
65. S. SAKAMOTO y T. YUKINAWA: "Improvement of MgO-C Brick for Steel Making and Development of It's Evaluation Technique", pp. 348-356, vol. 1, en referencia 11.
66. K. KURATA, T. MATSUI y K. KONO: "Oxidizing Prevention of MgO-C Bricks for Converter", Taikabutsu Overseas, 11 [2], 17-22, 1991.
67. S. HAYASHI, S. TAKANAGA, H. TAKAHASHI y A. WATANABE: "Behavior of Boric Compounds Added in MgO-C Brick", Taikabutsu Overseas, 11 [3], 12-19, 1991.
68. A. YAMAGUCHI y H. TANAKA: "Behaviour and Effects of ZrB_2 Added to Carbon-Containing Refractories", Taikabutsu Overseas, 15 [2], 3-9, 1995.
69. A. YAMAGUCHI y H. TANAKA: "Role and Behaviour of Non-Oxide Compounds Added to Carbon-Containing Refractories", pp. 32-38, en referencia 12.
70. P.T. TROELL y D.J. MICHAEL: "Advances in the Development and Application of Magnesia-Carbon Brick", pp. 351-355, en referencia 12.
71. B. BREZNY y I. PERETZ: "Reactivity of Periclase with Carbon in Magnesia-Graphite Refractories", pp. 369-395, vol. 1, en referencia 11.
72. N.C. LUBABA, B.N. RAND y N.H. BRETT: "Compaction Studies of MgO-Flake Graphite Mixtures Relevant to the Fabrication of Composite Refractory Materials", Br. Ceram. Trans. J., 87 [5], 158-163, 1988.

73. N.C. LUBABA, B.N. RAND y N.H. BRETT: "Effect of Carbon Binders on the Development of Porosity in MgO-C Composite Refractories", Br. Ceram. Trans. J., **87** [5], 164-167, 1988.
74. B. NAGAI, T. MATSUMURA, K. HOSOKAWA y K. MORISHIRE: "Method of Forming High-Quality Magnesia-Carbon Brick", pp. 1399-1410, vol. 2, en referencia 11.
75. E. CRIADO, F. BARBA y J. CARDIN: "Caracterización de grafitos empleados en refractarios". Bol. Soc. Ceram. Vidr. **28** [2], 105-115, 1989.
76. J. de D. LOPEZ, F. RODRIGUEZ y L. ZURITA: "Anisotropía de la reacción carbono-oxígeno en grafitos pirolíticos", Anales de Química, **73** [12], 1432-1436, 1977.
77. S. MROZOWSKI: "Mechanical Strenght, Thermal Expansion and Structure of Cokes and Carbons", pp. 31-45 en Proceedings 1st and 2nd Conference on Carbon. Ed. University of Buffalo Press, Bufalo, Nueva York, Estados Unidos, 1956.
78. C. COOPER: "Multiphase Materials Containing Graphite", Chemistry and Industry, **18**, 678-683, 1982.
79. C.F. COOPER, I.C. ALEXANDER y C.J. HAMPSON: "The Role of Graphite in the Thermal Shock Resistance of Refractories", Br. Ceram. Trans. J., **84**, [2], 57-62, 1985.
80. I. MOCHIDA: "Roles of Carbons in Composites Refractories for Better Properties", Taikabutsu Overseas, **8** [4], 36-47, 1988.
81. P.O.R.C. BRANT y V.C. CRUZ: "Brazilian Flake Graphites for Carbon Containing Refractories", pp. 401-410, en referencia 13.
82. P. WILLIAMS, D. TAYLOR y H. LEONI: "Advanced Phenolic Resin Binder Systems for Magnesia-Carbon Refractories", pp. 347-359, en referencia 13.
83. T. KAWAKAMI, K. ARATANI, S. HASEGAWA y T. OKAMOTO: "Fundamental Approach for the Thermal Shock Resistance of Alumina-Carbon Refractories from Their Mechanical Properties", Taikabutsu Overseas, **5** [4], 15-20, 1985.
84. G. KLOB, W. SCHULLE y W. ZEDNICEK: "Contribution to Micro-Structure-Evaluation of Differing Carbon-Containing MgO-Model-Compositions", Radex-Rundschau, **1-2**, 419-432, 1991.
85. R.J. BROOK: "Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials", pp. 57-62, Ed. Pergamon Press, Oxford, Gran Bretaña, 1991.
86. S.A. BORTZ: "Testing of Graphite Composites in Air at Hight Temperatures", Mat. Sci. Res., vol 5, Ceramics in Severe Environments. Ed. W.W. Kriegel, H. Palmour. Plenum Press, Nueva York, Estados Unidos, 1971.

87. B. RAND y B. McENANEY: "Carbon Binders from Polymeric Resins and Pitch. Part I Pyrolysis Behaviour and Structure of the Carbons", *Br. Ceram. Trans. J.*, **84** [5], 157-165, 1985.
88. Y. JITSUMORI, T. YOSHIDA y A. YAMAGUCHI: "Effect of Starting Materials Characteristics on Microstructures and Properties of Magnesia Carbon Refractories", pp. 140-147, vol. 3, en referencia 14.
89. J. MACKOWIAK: "Físico-Química para metalúrgicos". Capítulo 9, "El efecto de la temperatura y la presión en el equilibrio de los procesos metalúrgicos", pp. 173-192, Ed. por Tecnos, Madrid, España, 1972.
90. V.L.K. LOU, T.E. MICELL y H. HEULER: "Graphical Displays of the Thermodynamics of Hight-temperature Gas-Solid Reactions and Their Application to Oxidation of Metals and Evaporation Oxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [2], 49-58, 1985.
91. JANAF Thermochemical Tables, Published by the American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, eds, M.W. Chase, Jr., et al., Estados Unidos, 1985.
92. J.D. SMITH, "Reaction Chemistry and Thermochemistry of Magnesia-Graphite Systems Containing Antioxidants", Ph. D. Thesis, Universidad de Missouri-Rolla, Estados Unidos, 1993.
93. K. ASANO: "Corrosion of Basic Refractories by $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Slags and Application of MgO-C Brick for Converters", pp. 77-79, en referencia 10.
94. S. TAKANAGA: "Wear of Magnesia-Carbon Bricks in BOF", *Taikabutsu Overseas*, **13** [4], 8-14, 1993.
95. G. ZOGLMEYR: "Oxidation Behaviour of Carbon Containing Basic Refractories", *Radex-Rundschau*, **2**, 382-390, 1984.
96. A. YAMAGUCHI: "Affects of Oxygen and Nitrogen Partial Pressure on Stability of Metal, Carbide, Nitride and Oxide in Carbon-Containing Refractories", *Taikabutsu Overseas*, **7**, [1], 4-13, 1987.
97. A. YAMAGUCHI y Y.J. KUN: "Formation and Expansion of Open Pore in Carbon-Containing Refractories and Their Prevention", *Taikabutsu Overseas*, **14** [1], 20-25, 1994.
98. C.D. PICKERING y J.D. BATCHELOR: "Carbon-MgO Reactions in BOF Refractories", *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **50** [7], 611-614, 1971.
99. R.J. LEONARD y R.H. HERRON: "Significance of Oxidation-Reduction Reactions Within BOF Refractories", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55** [1], 1-6, 1972.

100. S.C. CARNIGLIA: "Limitations on Internal Oxidation-Reduction Reactions in BOF Refractories", Amer. Ceram. Soc. Bull. **52** [2], 160-165, 1973.
101. B.H. BAKER, B. BREZNY y R.L. SHULTZ: "Role of Carbon in Steel Plant Refractories", Amer. Ceram. Soc. Bull., **55** [7], 649-654, 1976.
102. A.YAMAGUCHI: "Control of Oxidation-Reduction in MgO-C Refractories", Taikabutsu Overseas, **4** [1], 32-37, 1984.
103. K. TABATA, H. NISHIO y K. ITOH: "A Study on Oxidation-Reduction Reaction in MgO-C Refractories", Taikabutsu Overseas, **8** [4], 3-10, 1988.
104. H. ISHII, M. NAGAFUNE y I. TSUCHIYA: "Reaction between Magnesia and Carbon at High Temperature", Taikabutsu Overseas, **11** [2], 9-16, 1991.
105. J. WHITE: "Investigaciones recientes en materiales para altas temperaturas y sus repercusiones en el futuro de los refractarios", Bol. Soc. Ceram. Vidr., **11** [1], 11-31, 1972.
106. A. CABALLERO: "Thermochemical Stability of MgO-C Based Refractories as a Function of the Partial Pressures of Magnesium Gas and Oxygen", Presented at 95th Annual Meeting of Amer. Ceram. Soc., Ed. The American Ceramic Society, Cincinnati, OH, Estados Unidos, 1993.
107. B.H. BAKER y B. BREZNY: "Dense Zone Formation in Magnesia-Graphite Refractories", pp. 242-247, en referencia 12.
108. R.E. MOORE: "Understanding the Behavior of Refractories Containing Carbon and Metal Additions-Some Recent Advances", 18th Mc Master Symposium on Iron and Steel Making. Ed. Mc Master University Press, Hamilton (Ontario), Canadá, 1990.
109. J.D. SMITH y R.E. MOORE: "Thermochemical Evaluation of Dense MgO Layer Formation", pp. 373-381, en referencia 13.
110. B. NAGAI, T. MATSUMURA, S. UTO, T. ISOBE y H. OHSAKI: "Behavior of Magnesia Carbon Bricks Containing Aluminum under Vacuum at High Temperature", pp. 925-933 en Proceedings of The 2nd International Conference on Refractories, Ed. TARJ (Technical Association Refractories of Japan), Tokyo, Japón, 1987.
111. T. RYMON-LIPINSKI: "Reaktionen von Metallzusätzen in Magnesia-Kohlenstoff-Steinen in Einem Sauerstoffkonverter", Stahl u. Eisen, **108** [22], 1049-1059, 1988.
112. R.E. MOORE, J.D. SMITH, D. CRAMER y C.W. RAMSAY: "Reaction between Magnesia-Graphite Metal Components of BOF Type Bricks; Role of Impurities", pp. 238-241, en referencia 12.
113. Z. DEZHI y C. SHUXIAN: "The Effect of Additives on the Properties and Formation of MgO Dense Layer in MgO-C Permeable Samples", pp. 164-170, vol.3 en referencia 14.

114. J. MAPIRAVANA, B.B. ARGENT y B. RAND: "Reactions of Silicon and Aluminium in MgO-Graphite Composites: II. Reaction Products", pp. 251-253, en referencia 12.
115. A. YAMAGUCHI: "Thermochemical Analysis for Reaction Processes of Aluminium and Aluminium-Compounds in Carbon-Containing Refractories", *Taikabutsu Overseas* 7 [2], 11-16, 1987.
116. H. TORITANI, T. KAWAKAMI, H. TAKAHASHI, I. TSUCHIYA y H. ISHII: "Effect of Metallic Additives on the Oxidation-Reduction Reaction of Magnesite-Carbon Brick", *Taikabutsu Overseas*, 5 [1], 21-27, 1985.
117. J. YU y A. YAMAGUCHI: "Behaviour of Al on Microstructure and Properties of MgO-C-Al Refractories", *J. Ceram. Soc. of Japan*, 101 [4], 465-469, 1993.
118. S. HAYASHI, H. TAKAHASHI, A. WATANABE, A. OSAKA y Y. MIURA: "Influence of Heat-Treatment Conditions on the Properties of MgO-C Bricks Containing Aluminum", *J. Ceram. Soc. of Japan*, 102 [5], 478-482, 1994.
119. K. WATANABE, K. YABUTA, H. OKAMOTO y H. YAMAMOTO: "Oxidation Behaviour of MgO-C Bricks with Various Additives", pp. 100-107, vol. 3, en referencia 14.
120. A. YAMAGUCHI y T. MATSUDA: "The Effect of Al and Alloy Additives on the Properties of Carbon-Containing Refractories", pp. 915-924 en referencia 110.
121. P. VELLUET, C. GUENARD, C. GLEITZER y P. STEINMETZ: "Oxidation Resistance of Magnesite-Carbon Bricks", pp. 95-98, en referencia 10.
122. T. DARROUDI, R.H. HUGHES y R.A. LANDY: "Effects of Temperature and Several Gases on the Oxidation Characteristics of a Variety of Carbon-Magnesite Brick and Their Raw Materials", pp. 105-124, en referencia 8.
123. G.R. DOUGHTY y L.S. WOLFSON: "A Comparison of the Oxidation Behaviour in Air at 1050°C of Natural Flake Graphites", pp. 830-839, en referencia 13.
124. Z. FOROGLU, C. STOURNARAS, N. BOUKOYIANNIS, P. VOULTSIDIS y F. KANDIANIS: "Properties of Natural Magnesite Clinker and Their Effect in the Manufacture of Carbon Containing Bricks", pp. 266-283, en referencia 8.
125. T. ISHIBASHI, T. MATSUMURA, K. HOSOKAWA y K. MATSUMOTO: "Behaviors of Flake Graphites and Magnesite Clinkers in Magnesite-Carbon Reaction", *Taikabutsu Overseas*, 3 [4], 3-13, 1983.
126. K. MATSUI y F. KAWANO: "Effect of Impurities in Magnesite on Reaction between Magnesite Clinker and Carbon", *Taikabutsu Overseas*, 14 [1], 3-12, 1994.

127. H. ISHII, I. TSUCHIYA, Y. OGUCHI, T. KAWAKAMI y H. TAKAHASHI: "Behavior of Impurities in Magnesia-Carbon Brick at High Temperatures", Taikabutsu Overseas, **10** [1], 3-8, 1990.
128. H. SHIKANO, H. TSUTOMU, H. YAMAMOTO, K. TAMAKI y T. SURUGA: "Permeability of MgO-C Bricks", Taikabutsu Overseas, **11** [2], 32-36, 1991.
129. Comunicaciones presentadas al Meeting of The Refractory Materials Section de la Brithis Ceramic Society, Londres, 1967. Trans. Br. Ceram. Soc., **68**, 1-43, 1969.
130. A. DE S. JAYATILAKA: "Fracture of Engineering Brittle Materials", Applied Science Publishers Ltd., Londres, Inglaterra, 1979.
131. K. ICHIKAWA, K. ITOH, K. SAITO y Y. HOSHIYAMA: "Thermal Spalling of MgO-C Bricks", Taikabutsu Overseas, **13** [1], 21-26, 1993.
132. M. SAKAGUCHI, H. ISHII, K. ARATANI y Y. OGUCHI: "Effect of Graphite Particle Size on Properties of MgO-C Bricks", Taikabutsu Overseas, **13** [1], 27-29, 1993.
133. H. YASUI, S. HAYASHI, K. NONOBE, H. TAKAHASHI y A. WATANABE: "Evaluation of Mechanical Properties of MgO-C Bricks". Taikabutsu Overseas, **15** [2], 52-57, 1995.
134. S. UCHIDA, K. ICHIKAWA y H. NISHIO: "Fracture Energy of Al_2O_3 -SiC-C Bricks at High Temperature", pp. 187-192, en referencia 12.
135. B.H. BAKER y R.L. SHULTZ: "The Importance of High Temperature Properties in Refractory Material Selection", pp. 396-415, en referencia 11.
136. K.K. PHANI y S.K. NIYOGI: "Young's Modulus of Porous Brittle Solids", J. of Mat. Sci., **22** [1], 257-263, 1987.
137. J.C. WANG: "Young's Modulus of Porous Materials. Part 1 Theoretical Derivation of Modulus-Porosity Correlation", J. of Mat. Sci., **19** [3], 801-808, 1984.
138. J.C. WANG: "Young's Modulus of Porous Materials. Part 2 Young's Modulus of Porous Alumina with Changing Pore Structure", J. of Mat. Sci., **19** [3], 809-814, 1984.
139. R.L. COBLE y W.D. KINGERY: "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina", J. Amer. Ceram. Soc., **39** [11], 377-385, 1956.
140. R.M. SPRIGGS: "Expression for Effect of Porosity on Elastic Modulus of Polycrystalline Refractory Materials, Particularly Aluminum Oxide", J. Amer. Ceram. Soc. **44** [12], 628-629, 1961.

141. J.B. WACHTMAN: "Mechanical and Thermal Properties of Ceramics", pp. 139-168, NBS Spec. Publ., U.S. 9, 303. Edited by J.B. Watchman Jr., National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, Estados Unidos, 1969.
142. C. BAUDIN: "Aplicación del concepto de sinterización reactiva a la obtención de materiales cerámicos multifásicos", Tesis doctoral, Facultad de CC. Físicas. Universidad Complutense de Madrid, España, 1987.
143. E. RYSHKEWITCH: "Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zircona", J. Am. Ceram. Soc. **36** [2], 65-68, 1953.
144. F.L.L.B. CARNEIRO y A. BARCELLOS: "Tensile Strength of Concretes", Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures, **13** 97-107, 1953.
145. T. AKAZAWA: "Tension Test Method for Concrete", **16**, en referencia 144.
146. A. RUDNICK, A.R. HUNTER y F.C. HOLDEN: "An Analysis of the Diametral-Compression Test", Materials Research & Standards, **3** [4], 283-289, 1963.
147. G. BERNAUER, U. SOLTÉSZ y R. SCHÄFER: "Applicability of the Diametral Compression Test for Strength Measurements of Ceramics", pp. 1105-1111, in Ceramics: Charting the Future. Ed. P. Vicenzini, Techna Srl, Italia, 1995.
148. R.H. MARION y J.K. JOHNSTONE: "A Parametric Study of the Diametral Compression Test for Ceramics", Ceramic Bulletin, **56** [11], 998-1002, 1977.
149. V. HORSTMANN, R.E. MOORE y W.L. HEADRICK: "Tensile Strength of BOF Refractories Determined by the Diametral Compression Method", en referencia 106.
150. P. HAYNES y F.T. PALIN: "Testing of Carbon Containing Refractories", Radex-Rundschau, **2** 407-416, 1984.
151. G. ZOGLMEYR: "Carbon Bonded BOF Brick for High Wear Areas", pp. 56-59. en referencia 10.
152. S.A. FRANKLIN y J.S. TUCKER: "Hot Strength and Thermal Shock Resistance of Magnesita-Carbon Refractories", Br. Ceram. Trans., **94** [4], 151-156, 1995.
153. D.A. BELL y F.T. PALIN: "Measurement of High Temperature Mechanical Properties of Refractories Containing Carbon", pp. 1219-1224, vol. 2, en referencia 11.
154. C. GUENARD y P. VELLUET: "Characterization of the Properties of Magnesita-Carbon Bricks", Radex-Rundschau, **2**, 391-400, 1984.
155. T. HORIO, H. FUKUKO y K. ASANO: "Evaluation of Applicability of MgO-C Bricks to Converters and Its Effect", Taikabutsu Overseas, **6** [1], 11-15, 1986.

156. N.C. LUBABA, B. RAND y N.H. BRETT: "Microstructure and Strength of MgO-C Composites Refractory Materials", Br. Ceram. Trans. J., **88** [2], 47-54, 1989.
157. M. TANAKA y T. KITAI: "The Influence of Magnesia Particle Size Distribution on the Physical Properties of MgO-C Bricks", pp. 116-123, vol. 3, en referencia 14.
158. S. HAYASHI, H. TAKAHASHI, A. WATANABE, A. OSAKA y Y. MIURA: "Dependence of Mechanical Properties of MgO-C Bricks on Graphite Content", J. Ceram. Soc. of Japan, **102** [1], 24-29, 1994.
159. P.T. TROELL: "The Evolution of Magnesia-Carbon Refractories and Associated Process Environmental and Safety Issues", pp. 326-342, en Proceedings of The XXIII Congreso ALAFAR, Ed. ALAFAR, Puerto Vallarta, Jalisco, México, 1994.
160. Y. HOSHIYAMA, O. NOMURA, H. NISHIO y K. ICHIKAWA: "Effects of Pitch Addition on MgO-C Bricks", pp. 132-139, vol. 3, en referencia 14.
161. H. KYODEN, H. NISHIO y J. WATANABE: "Application of MgO-Carbon Brick for Tap Hole of LD Converter", pp. 59-62, en referencia 10.
162. R. PARODI y M. MARTINO: "Utilization of Metallic Powders in Carbon-Containing Refractories", pp. 1046-1059, vol. 2, en referencia 11.
163. H. NAEFE, M. SEEGER y D. STUSSER: "The Influence of Carbon Carries and Antioxidants on the Service Life of Magnesia Bricks for the Oxygen Steel Converter", pp. 37-40, en referencia 10.
164. T. MATSUMURA, S. UTO, K. HOTOKAWA y M. GEJI: "Properties of Magnesia Carbon Bricks Containing Aluminium or Aluminium Alloys", Taikabutsu Overseas, **8** [4], 24-26, 1988.
165. M. RIGAUD: "New Advances in Carbon-Bonded Refractories", pp. 399-413, en referencia 147.
166. "Handbook of Chemistry and Physics". Editor Robert C. Weast, Samuel M. Selby y Charles D. Hodgman. Published by The Chemical Rubber CO, Cleveland, Ohio, Estados Unidos, 1965.
167. P. BARRAND y R. GADEAU: "Enciclopedia del aluminio", vol. 4, "Procesos de conformado del aluminio y sus aleaciones, I", pág 16-17, ediciones URMO S.A., Bilbao, España, 1974.
168. I.A. VOINOVITCH, J. DEBRAS-GUEDON y J. LOUVRIER: "L'analyse des silicates", Ed. Hermann, París, Francia, 1962.

169. M.F. BARBA: "Nuevas sistemáticas para el análisis completo de materiales refractarios. Elementos clave", Tesis doctoral, Facultad CC. Químicas. Universidad Complutense de España, 1986.
170. P.W.J.M. BOUMANS: "Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", Ed. Pergamon Press, Oxford, Inglaterra, 1984.
171. I.B. BRENNER y H. ELDAD: "A Spectral Line Atlas for Multitrace and Minor Element Analysis of Geological and Ore Mineral Samples by ICP-AES", ICP Information Newsletter, **10**, 451-463, 1984.
172. F.J. VALLE y M.F. BARBA: "Application de la spectrométrie d'émission avec excitation par plasma induit par haute fréquence (ICP) au dosage du bore dans les magnésites et les réfractaires basiques de magnésie", *Verres et Réfract*, **40** [2], 173-177, 1986.
173. "Metals Handbook". Volume 9: "Metallography and Microstructures". Chapter "Metallographic Techniques: Quantitative Metallography", Ed. The American Society for Metals, ninth edition, Estados Unidos, 1985.
174. R.D. HAGNI y M. KARAKUS: "Cathodoluminescence Microscopy: A Valuable Technique for Studing Ceramic Materials", *MRS. Bull.*, 54-59, 1989.
175. D.J. MARSHALL: "Cathodoluminescence of Geological Materials", Ed. Unwin-Hyman, Boston, Estados Unidos, 1988.
176. J. LOPEZ RUIZ: "La microsonda electrónica. Fundamentos, características y aplicaciones", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **20** [3], 155-163, 1981.
177. J.J. MCCARTHY y F.H. SCHAMBER: "Least-Squares Fit with Digital Filter", *Proceeding of the Workshop on Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*. Ed. NBS Special publications, **604**, 276-296, 1981.
178. C.I. BALLESTEROS PEREZ: "Catodoluminiscencia de defectos en MgO. Análisis espectral y efecto de la irradiación con electrones", Tesis doctoral, Facultad de CC. Físicas. Universidad Complutense de Madrid, España, 1985.
179. S. DATTA, I.M. BOSWARNA y D.B. HOLT: "Cathodoluminescence in Deformed MgO Crystal", *Phys. Chem. Solids*, **40**, 567-571, 1979.
180. A. SATHAYAMOORTHY y J.M. LUTHRA: "Mechanism of Thermoluminescence in Magnesium Oxide", *J. Mat. Sci.*, **13**, 2637-2644, 1978.
181. M. KARAKUS y R.E. MOORE: "Mineralogy of Refractory-Grade Natural Graphites", pp. 101-108 in *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics, Materials Science Monographs 66A*, P. Vicenzini (editor), Elsevier Science Publishers B.V., Italia, 1991.

182. "Phase Diagrams for Ceramists". Editor Margie K. Reser. Published by The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, Estados Unidos, 1964.
183. R.E. MOORE, J.D. SMITH y M. KARAKUS: "Evaluation of Magnesia-Graphite-Metal Bricks Subjected to Thermal Gradient", pp. 124-131, vol. 3, en referencia 14.
184. F.A. HUMMEL y J.F. SARVER: "The cathodoluminescence of Mn^{2+} and Fe^{3+} Activated Magnesium Aluminate Spinel", Journal of the Electrochemical Society, **111**, [2], 252-253, 1964.
185. "Statistical Quality Control Handbook", pp. 75-117, Section II, Part B. Ed. Western Electric Company, second edition, Nueva York, Estados Unidos, 1958.
186. J.D. PATTERSON y R.E. MOORE: "Secondary Expansion of Bauxite Refractories: Graphical Analysis of a Factorial Experiment on Alkali Effects", Journal of the Canadian Ceramic Society, **38**, 137-142, 1969.
187. R.V. HOGG y J. LEDOLTER: "Applied Statistic for Engineers and Physical Scientists", pp. 297-343, chapter 8: "Experiments with Two or More Factors", Ed. Macmillan Publishing Company, segunda edición, Nueva York, Estados Unidos, 1992.
188. R.V. HOGG y J. LEDOLTER: "Applied Statistic for Engineers and Physical Scientists", pp. 187-220, chapter 5: "Statistical Quality Control", en referencia 187.
189. A.R. WEST: "Solid State Chemistry and Its Applications", chapter 2: "Preparative Methods", Ed. John Wiley & Sons, Chichester, 1985.
190. O.S. ÖZGEN y B. RAND: "Kinetics of Oxidation of the Graphite Phase in Alumina/Graphite Materials. I-Effect of Temperature and Initial Pore Structure at a Fixed Graphite Content", Br. Ceram. Trans. J., **84** [2], 70-76, 1985.
191. R.C. BRADT y W.D. SCOTT: "Mechanical Properties of Alumina", pp. 23-39 en sección II: "Fundamental Properties of Alumina Chemicals", en el Handbook: "Alumina Chemicals, Science and Technology Handbook", L.D. Hart editor, Ed. The American Ceramic Society, Westerville, OH, Estados Unidos, 1990.
192. M. RIGAUD, P. BOMBARD, X. LI y B. GUÉROULT: "Phase Evolution in Various Carbon-Bonded Basic Refractories", pp. 360-371, en referencia 13.
193. M.C. FRANKEN: "Hot Modulus of Rupture of Carbon Containing Materials under "Reducing" Atmosphere", Exposé présenté au SIPRE/WG I Gand, 1987.
194. S. MINDESS y J.S. NADEAU: "Effect of Loading Rate on the Flexural Strength of Cement and Mortar", Amer. Ceram. Soc. Bull., **56** [4], 429-430, 1977.

195. T. DARROUDI y R.A. LANDY: "Effects of Temperature and Stressing Rate on Fracture Strength of a Series of High Al_2O_3 Refractories", Amer. Ceram. Soc. Bull., **66** [7], 1139-1143, 1987.
196. C. BAUDIN y M.I. OSENDI: "Influencia de tratamientos de recocido sobre la tenacidad de materiales mullíticos", Anales de Mecánica de la Fractura 12, 255-260, 1995.
197. J.Y. PASTOR CAÑO: "Fractura de materiales cerámicos estructurales avanzados", Tesis doctoral, Facultad de CC. Físicas. Universidad Complutense de Madrid, España, 1993.
198. G.R. RIGBY: "Mechanical Properties of Basic Bricks", Trans. J. Br. Ceram. Soc., **69** [5], 189-198, 1970.
199. G.R. RIGBY: "The Mechanical Properties of High-Alumina Refractories Utilizing Various Bonding Agents", Trans. J. Br. Ceram. Soc., **70** [6], 199-208, 1971.